

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ГАБДУЛЛИНА Гульнара Тимерхановна

ДИТИОФОСФОРИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ,
ОЛОВА И СВИНЦА НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОЛОВ И ДИОЛОВ

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

Диссертация
на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Низамов Ильяс Саидович

Казань - 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Введение	4
Основная часть.....	11
Глава 1. S-Силиловые, S-гермиловые, S-станниловые и S-плюмбиловые производные дитиокислот фосфора (литературный обзор)	11
1.1. Синтез S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора на основе галогенидов элементов 14-ой группы	11
1.2. Синтезы на основе изоцианатов, изотиоцианатов, оксидов олова, силазанов и станнанолюв	17
1.3. Синтезы на основе реакций протодеметаллирования	19
1.4. Синтезы на основе S-силилдитиофосфатов и S-силилфосфинов	20
1.5. Синтезы на основе амино-, алкокси- и алкилтиосиланов, германов, станнанолюв и плюмбанов	22
Глава 2. Дитиофосфорильные и дитиофосфонирование производные кремния, германия, олова и свинца на основе терпенолюв и диолов (обсуждение результатов)	28
2.1. Дитиофосфонирование хлоридов кремния, германия и свинца аммониевыми солями хиральных дитиокислот фосфора на основе циклических монотерпенолюв	28
2.1.1. Дитиофосфорилирование хлоридов кремния, германия и свинца аммониевыми солями дитиофосфоновых кислот на основе ментолов	29
2.1.2. Дитиофосфорилирование хлоридов кремния и свинца аммониевыми солями дитиофосфорной кислоты на основе (1 <i>S</i>)-эндо-(–)-борнеола	41
2.1.3. Дитиофосфорилирование хлоридов кремния и свинца аммониевыми солями дитиофосфорной кислоты на основе	

(1 <i>S</i> ,1 <i>R</i>)-экзо-изоборнеола	46
2.1.4. Дитиофосфорилирование хлоридов кремния и свинца аммониевыми солями дитиофосфорной кислоты на основе (1 <i>R</i>)-эндо-(+)-фенхилового спирта	49
2.1.5. Дитиофосфорилирование и дитиофосфонирование хлоридов кремния и свинца аммониевыми солями дитиофосфорной кислоты на основе тимола	53
2.2. Дитиофосфонирование хлоридов кремния и свинца диаммониевыми солями бисдитиофосфоновых кислот на основе резорцина и его диэтоксилированного производного...	60
2.3. Дитиофосфонирование хлоридов кремния, германия, олова и свинца диаммониевыми солями бисдитиофосфоновых кислот на основе диметилтартрата и триэтиленгликоля	64
2.4. Биологическая активность S-силиловых, S-гермиловых, S- станниловых и S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора	70
2.4.1. Прогнозирование биологической активности	70
2.4.2. Антимикробная активность S-гермиловых и S- плюмбиловых производных дитиокислот фосфора	71
2.4.3. Острая токсичность S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора	80
Глава 3. Экспериментальная часть	81
3.1. Спектроскопические исследования	81
3.2. Получение исходных соединений.....	82
3.3. Проведенные эксперименты	82
Заключение.....	117
Список литературы	119
Приложение.....	140

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности. Кремний-, германий-, олово- и свинецорганические соединения имеют большое практическое значение в качестве стабилизаторов пластмасс, антиоксидантов для эластомеров, ингибиторов коррозии металлов, вулканизаторов силиконовых каучуков, катализаторов полимеризации олефинов, дезинфицирующих средств, компонентов в составе необрастающих красок, противовоспалительных препаратов. Олово- и свинецорганические соединения являются традиционными бактерицидами и фунгицидами. Введение дитиофосфорильной группы в молекулы кремний-, германий-, олово- и свинецорганических соединений приводит к возрастанию их антимикробного действия. Мы ожидали, что наличие асимметрических центров, а также фармакофорных фрагментов в органических заместителях у атома фосфора в этих соединениях может привести к созданию антимикробных препаратов избирательного действия. До наших исследований хиральные S-силиловые, S-гермиловые, S-станниловые и S-плюмбиловые производные дитиокислот фосфора на основе дитиофосфорилирования энантиомерно чистых природных спиртов и диолов получены не были. В связи с этим синтез хиральных и фармакофорных дитиофосфорильных производных кремния, германия, олова и свинца является **актуальным** в фундаментальном и практическом аспектах.

Целью работы является синтез S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиофосфорных, дитиофосфоновых и бисдитиофосфоновых кислот, в том числе оптически активных, на основе реакций дитиофосфорилирования энантиомерно чистых, рацемических и ароматических терпеновых спиртов, природных и синтетических диолов, биоактивных гидроксифенолов и их производных, установление антимикробной активности полученных соединений.

Задачи работы включают изучение реакций:

- 1) дитиофосфорилирования и дитиофосфонирования хлоридов кремния, германия и свинца аммониевыми солями хиральных дитиокислот фосфора, содержащими фрагменты циклических монотерпенолов;
- 2) дитиофосфонирования хлоридов кремния и свинца диаммониевыми солями бисдитиофосфоновых кислот - производных резорцина и его диэтоксильированного аналога;
- 3) дитиофосфонирования хлоридов кремния, германия, олова и свинца диаммониевыми солями бисдитиофосфоновых кислот, полученных из диметилтартрата и триэтиленгликоля;
- 4) изучение антимикробной активности полученных S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора.

Научная новизна и теоретическая значимость работы. Впервые получены хиральные, тетракис(дитиофосфонато)силаны, бис(дитиофосфонато)диметилсиланы и бис(дитиофосфонато)дифенилплюмбаны, в том числе оптически активные, с помощью реакций тетрахлорсилана, диметилдихлорсилана и дифенилдихлорплюмбана с арилдитиофосфонатами аммония на основе (*S*)-(-)-ментола, (*R*)-(+)-ментола и (*R,S*)-ментола. При взаимодействии трифенилхлоргермана, триэтилхлорплюмбанана и трифенилхлорплюмбана с арилдитиофосфонатами аммония, полученными из (*R*)-(+)- и (*R,S*)-ментолов, синтезированы новые оптически активные S-гермил- и S-плюмбилдитиофосфонаты.

Оптически активные тетракис(дитиофосфато)силан, бис(дитиофосфато)диметилсилан, бис(дитиофосфато)дифенилплюмбан и S-плюмбилдитиофосфаты впервые получены в реакциях тетрахлорсилана, диметилдихлорсилана, дифенилдихлорплюмбана, триэтил- и трифенилхлорплюмбанов с дитиофосфатом аммония на основе (1*S*)-эндо-(-)-борнеола. Реакции рацемического дитиофосфата аммония, полученного из (1*S*,1*R*)-экзо-изоборнеола, с тетрахлорсиланом, дифенилдихлорплюмбаном и триэтилхлорплюмбаном привели к образованию смеси изомеров

тетракис(дитиофосфато)силана, бис(дитиофосфато)дифенилплюмбана и S-триэтилплюмбилдитиофосфата.

В реакциях дитиофосфата аммония на основе (1*R*)-эндо-(+)-фенхилового спирта с тетрахлорсиланом, диметилдихлорсиланом, дифенилдихлорплюмбаном и триэтилхлорплюмбаном получены новые оптически активные тетракис(дитиофосфато)силан, бис(дитиофосфато)диметилсилан, бис(дитиофосфато)дифенилплюмбан и S-триэтилплюмбилдитиофосфат.

Впервые получены ароматические тетракис(дитиофосфато)силан, бис(дитиофосфато)диметилсилан, бис(дитиофосфато)дифенилплюмбан, S-триэтилплюмбилдитиофосфат, бис(арилдитиофосфонато)дифенилплюмбан и S-триэтилплюмбил(арил)дитиофосфонат при взаимодействии тетрахлорсилана, диметилдихлорсилана, дифенилдихлорплюмбана и триэтилхлорплюмбана с дитиофосфатом и арилдитиофосфонатом аммония с фрагментом природного ароматического терпенола – тимола.

Впервые получены S,S-дисилиловые и S,S-диплюмбиловые производные бисдитиофосфоновых кислот, в том числе оптически активные, на основе резорцина и его диэтоксилированного производного, (2*S*,3*S*)-(+)-диметилтартрата и триэтиленгликоля.

Теоретическая значимость работы состоит в получении новых оптически активных и рацемических фосфорорганических соединений путём введения асимметрического атома углерода в молекулы S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора.

Практическая значимость работы состоит в разработке препаративных методов синтеза оптически активных фосфорсероорганических соединений, содержащих одно или несколько дитиофосфорильных и дитиофосфонильных групп у атомов четырехкоординированных кремния, германия, олова и свинца. Исходя из ароматических спиртов и диолов, таких как тимол, резорцин и его производные, получены дитиофосфаты, дитиофосфонаты и бисдитиофосфонаты

кремния, германия, олова и свинца с фармакофорными ароматическими группами.

Среди синтезированных S-гермиловых и S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора найдены вещества, обладающие антимикробной активностью. Антимикробная активность S-трифенилплюмбильного производного на основе рацемического ментола вдвое превышает активность дитиофосфоната с S-триэтилплюмбильным заместителем. Наибольшей антимикробной активностью обладает S-плюмбилдитиофосфонат, полученный из (*R*)-(+)-ментола, по сравнению с рацемическим производным. Наиболее широкий спектр антимикробного действия проявляют диплюмбилбисдитиофосфонаты на основе резорцинов, тогда как силиловые производные активностью не обладают. Диплюмбиловые производные дитиокислот фосфора показывают более высокую антимикробную активность по сравнению с моноплюмбиловыми производными.

Методы исследования. В работе использован тонкий органический синтез, элементный анализ, тонкослойная хроматография, спектроскопия ЯМР ^{31}P , ^1H и ^{13}C , ИК спектроскопия, масс-спектрометрия электронного удара и химической ионизации, MALDI TOF и электрораспылительной ионизации (ESI), поляриметрия.

Положения, выносимые на защиту.

1) методы синтеза новых хиральных и содержащих нехиральные фармакофорные группы S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиофосфорных, дитиофосфоновых и бисдитиофосфоновых кислот;

2) реакции тетрахлорсилана, диметилдихлорсилана и дифенилдихлорплюмбана, триэтилхлорплюмбана и трифенилхлорплюмбана с оптически активными и рацемическими аммониевыми солями дитиофосфорных, дитиофосфоновых и бисдитиофосфоновых кислот;

3) структура S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиофосфорных, дитиофосфоновых и бисдитиофосфоновых кислот, содержащих хиральные центры и фармакофорные ароматические группы.

Список публикаций. Основное содержание диссертационной работы представлено в 19 публикациях, включая 4 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК и опубликованных в базе данных Scopus, тезисах 15 докладов, представленных на Всероссийских и международных конференциях.

Степень достоверности результатов. Научные результаты получены на основе экспериментальных материалов при использовании современных методов исследований. В диссертационной работе предложены новые пути решения проблемы получения биологически активных хиральных, в том числе оптически активных S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора, исходя из энантиомерно чистых терпеновых спиртов и природных диолов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на итоговой научной конференции ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (2012 г.), VII, VIII, IX, X и XI научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского университета «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2007 г., 2008 г., 2009 г., 2011 г., 2012 г.); XV-ной международной конференции по химии соединений фосфора (г. Санкт-Петербург, 2008 г.), международной конференции «Первый кластер конференций ChemWasteChem» (г. Санкт-Петербург, 2010 г.), международной конференции «Renewable wood and plant resources: chemistry, technology, pharmacology, medicine» (г. Санкт-Петербург, 2011 г.), международном конгрессе, посвященном 150-летию теории Бутлерова строения органических соединений (г. Казань, 2011 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химической науки и образования», посвященной 75-летию со дня рождения В.В. Кормачева (Чебоксары, 2012 г.), II-ой Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и

технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 2012 г.), V Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (г. Барнаул, 2012 г.) и 19 международной конференции по химии фосфора (г. Роттердам, Нидерланды, 2012 г.).

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка цитированной литературы из 162 литературных ссылок, приложения, 3 таблиц и 55 рисунков. В главе 1 приведён литературный обзор по синтезу S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора. Полученные экспериментальные результаты обсуждаются в главе 2. Глава 3 представляет собой описание экспериментов. Рисунки спектров полученных соединений представлены в приложении.

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений отдела химии элементоорганических соединений и в лаборатории фосфорорганических соединений (заведующий лабораторией – профессор, доктор химических наук Низамов И.С) отдела химии элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с темой «Новые фосфорорганические экстрагенты, мембранные переносчики, биоактивные вещества, катализаторы и присадки» отдела химии элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова раздела № 2 темплана Казанского (Приволжского) федерального университета по направлению научной деятельности «Синтез, строение, реакционная способность и практически полезные свойства органических, элементоорганических и координационных соединений» по приоритетному направлению науки и техники: 03 Индустрия наносистем и материалов (код темы по ГРНТИ 31.21.29). Работа проводилась при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-00264-а «Дитиофосфорильный синтон как основа для синтеза новых тиокислот четырёхкоординированного фос-

фора и их производных, в том числе с хиральными центрами» (научный руководитель проекта – профессор, доктор химических наук Низамов И.С.).

Автор работы благодарит научного руководителя профессора, доктора химических наук Низамова И.С. за внимание к работе, профессора Черкасова Р.А., принимавшего участие в обсуждении отдельных результатов работы, а также специалистов, проводивших регистрацию спектров и биологические испытания соединений: Сякаева В.В., Ктомас С.В., Аветисову К.В. (спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P); Вандюкова А.Е., Звереву Е.Е., Герасимову Т.П. (ИК спектры), Мусина Р.З., Ризванова И.Х., Шарафутдинову Д.Р. (масс-спектры); Антипова В.А., Саттарову Л.Ф., Поздеева О.К., Глушко Н.И., Лисовскую С.А. (исследования на антимикробную активность), Зобова В.В. и Миннеханову О.А. (исследования токсичности соединений).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

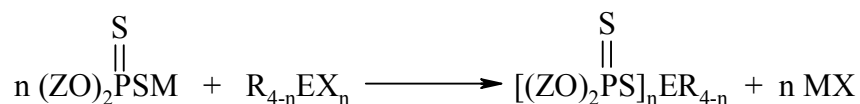
ГЛАВА 1

S-СИЛИЛОВЫЕ, S-ГЕРМИЛОВЫЕ, S-СТАННИЛОВЫЕ И S-ПЛЮМБИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИТИОКИСЛОТ ФОСФОРА (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Одно из центральных мест среди научно-исследовательских работ в мировых научных центрах занимают исследования производных дитиокислот четырёхкоординированного атома фосфора, включающие элементы 14-ой группы с фрагментом $S=P-S-E$, где $E = Si, Ge, Sn, Pb$ [1-3]. На их основе могут быть решены такие проблемы, как реакционная способность элементоорганических соединений, образование комплексов с переходными металлами. Эти соединения используются в качестве экстрагентов, комплексообразователей и биологически активных веществ.

1.1 Синтез S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора на основе галогенидов элементов 14-ой группы

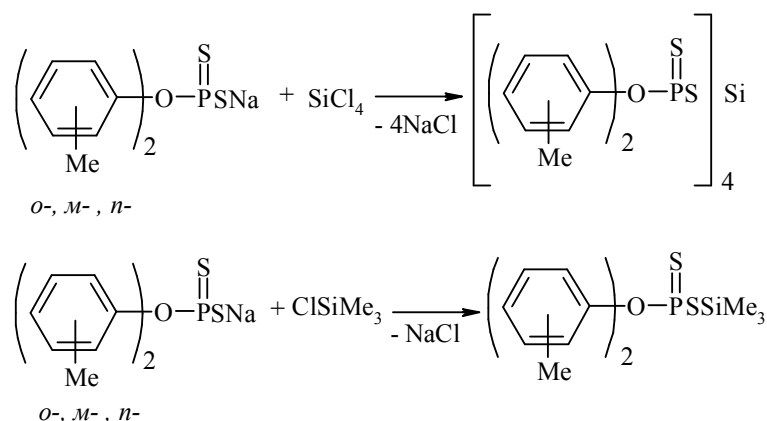
Для синтеза S-элементоорганических производных дитиокислот фосфора используются различные методы, среди которых наиболее широко применяются подходы, основанные на галогенидах элементов главных подгрупп. Так, S-силиловые, S-гермиловые, S-станниловые и S-плюмбиловые производные O,O-диалкил- и алкилендитиофосфорных кислот получают в реакциях соответствующих дитиокислот фосфора или их металлических и аммониевых солей с галогенидами кремния, германия, олова и свинца [4-18]. Преимуществом этого подхода является возможность получать дитиофосфаты с различным числом дитиофосфорильных и элементоорганических групп путём варьирования соотношений количеств исходных соединений.



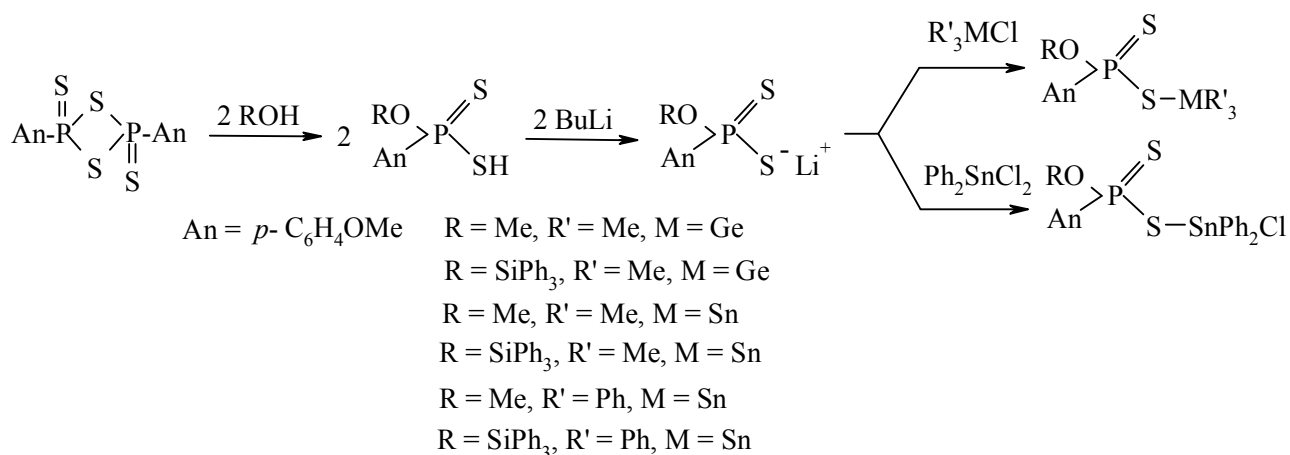
Z = Alk, Ar; Z-Z = алкилен; R = Ar; Alk; M = H, Na, K, 1/2 Pb, NH₄;

E = Si, Ge, Sn, Pb; n = 1, 2, 3; X = Cl, I

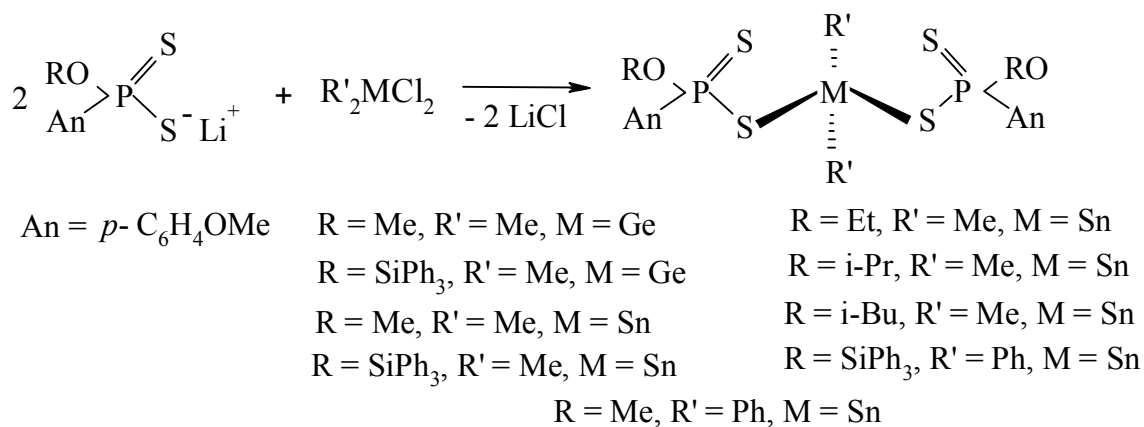
Дитиофосфорилирование тетрахлорсилана и триметилхлорсилана натриевыми солями дитолилдитиофосфатов в хлороформе приводит к образованию S-силилдитиофосфатов [19].



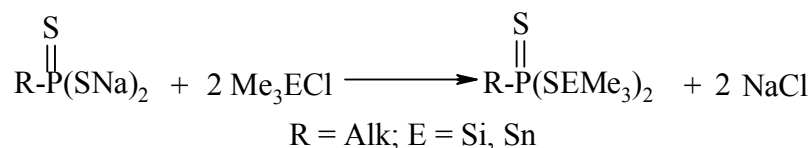
При взаимодействии реагента Лоуссона с алифатическими спиртами и трифенилсиланолом, полученным *in situ*, синтезированы дитиофосфоновые кислоты, которые в реакции с бутиллитием образуют соответствующие литиевые соли. Полученные соли в реакциях с триметилхлоргерманием, триметилхлорстаннаном, трифенилхлорстаннаном и дифенилдихлорстаннаном дают S-гермил- и S-станнилдитиофосфонаты [20].



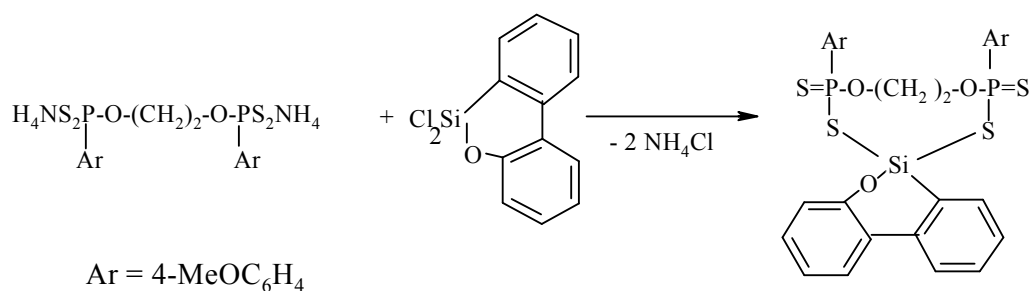
При соотношении литиевых солей дитиофосфоновых кислот к дихлордиорганилгерманам и дихлордиорганилстаннанами 2:1 получены бис(дитиофосфонато)диорганилгерманы и станнаны [20].



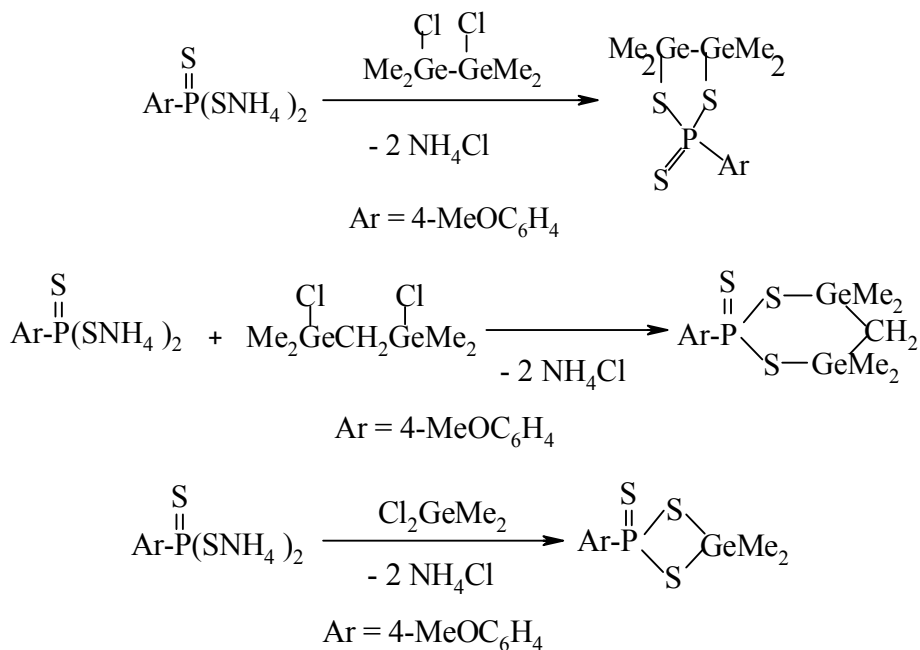
Бис(триметилсилил- и триметилстаннил)тритиофосфонаты синтезированы при обработке динатриевых солей алкилтритиофосфоновых кислот триметилхлорсиланом или триметилстаннаном [4].



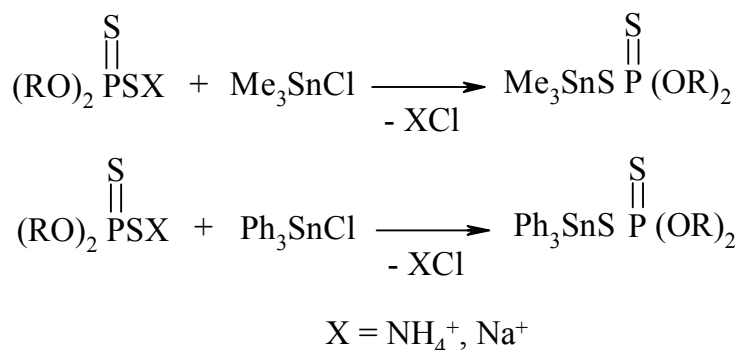
Ряд S-силиловых эфиров дитиокислот фосфора расширен продуктами реакции диаммониевых солей бисдитиофосфоновых кислот, полученных на основе дитиофосфорилирования гликолей, с циклическим дихлорсиланом [6].



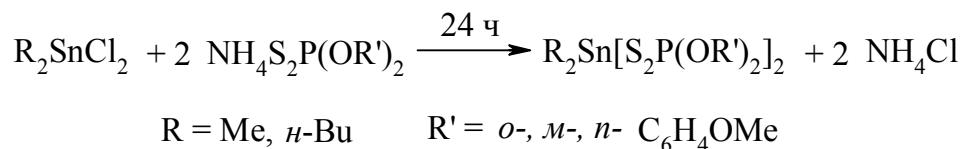
S-Германийсодержащие производные тритиофосфоновой кислоты циклического строения синтезированы на основе взаимодействия диаммониевой соли 4-метоксифенилтритиофосфоновой кислоты с бис(диметилхлоргермил)метаном, дихлордиметилгерманом и 1,1,2,2-тетраметилдихлор-1,2-дигерманом [21, 22].



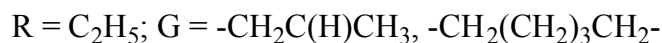
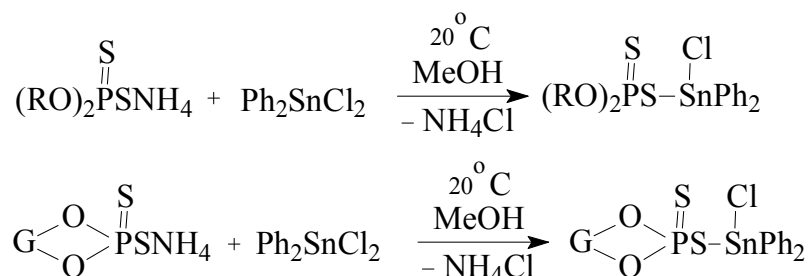
Аммониевые и натриевые соли дитиофосфорных кислот введены в реакции с триметилхлорстанным и трифенилхлорстанным для синтеза S-триметил- и трифенилстаннилдитиофосфатов [23].



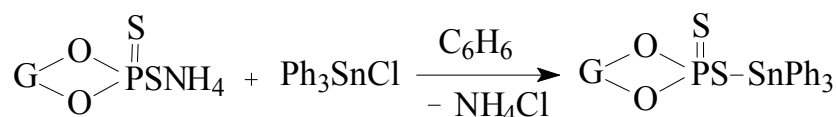
Диметил- и ди-*n*-бутилдихлорстанныаны реагируют с дитолилдитиофосфатами аммония в мольном соотношении 1:2 в бензоле при комнатной температуре в течение 24 ч с образованием бис(дитолилдитиофосфато)диметил- и ди-*n*-бутилстанныанов [24].



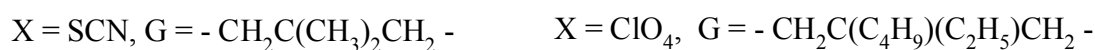
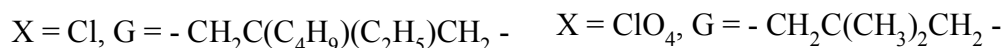
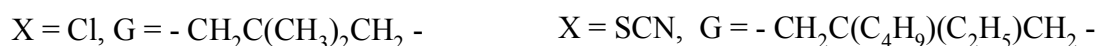
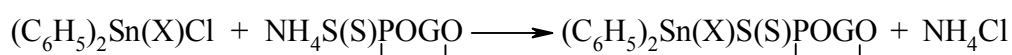
При замене бензола на более полярный растворитель – метанол – эти реакции протекают с участием лишь одной связи Sn-Cl [25].



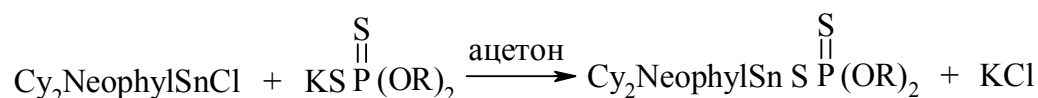
Синтез S-трифенилстанниловых производных циклических дитиофосфорных кислот проведён исходя из трифенилхлорстаннана и алкилендитиофосфатов аммония [26].



Дитиофосфорилирование функционально-замещенных хлорстаннано-в таких, как изотиоцианат- и перхлоратхлортрифенилстаннаны алкилендитиофосфатами аммония приводит к соответствующим замещённым S-станнилдитиофосфатам [27].

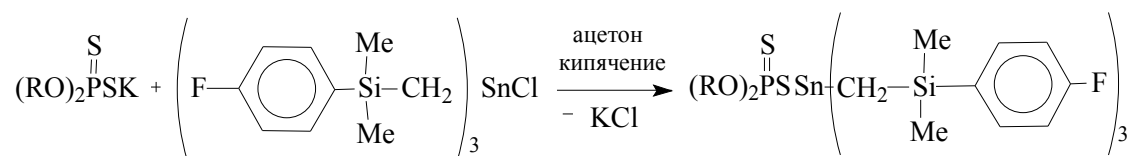


Хлориды олова с циклическими заместителями в реакции с дитиофосфатами калия при перемешивании в ацетоне при комнатной температуре в течение 6 ч дают циклические S-станнилдитиофосфаты [28].

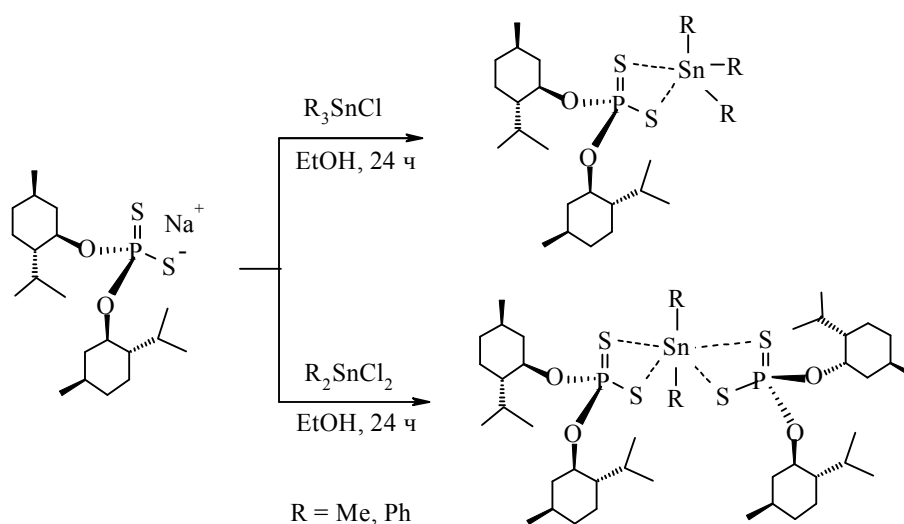


$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{i-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{n-C}_5\text{H}_{11}, \text{i-C}_5\text{H}_{11}, \text{n-C}_6\text{H}_{13}, \text{n-C}_7\text{H}_{15}, \text{n-C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-t-BuC}_6\text{H}_4, \text{Cy} = \text{cyclohexyl}; \text{Neophyl} = \text{PhC} - \text{Me}_2\text{CH}_2$

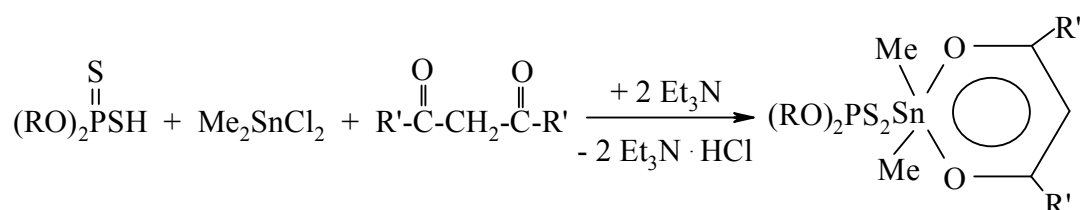
Дитиофосфорилирование дитиофосфатами калия хлорстannанов с атомами кремния в органических заместителях при кипячении в ацетоне приводит к образованию S-стannилдитиофосфатов с фрагментом Si-C-Sn [29].



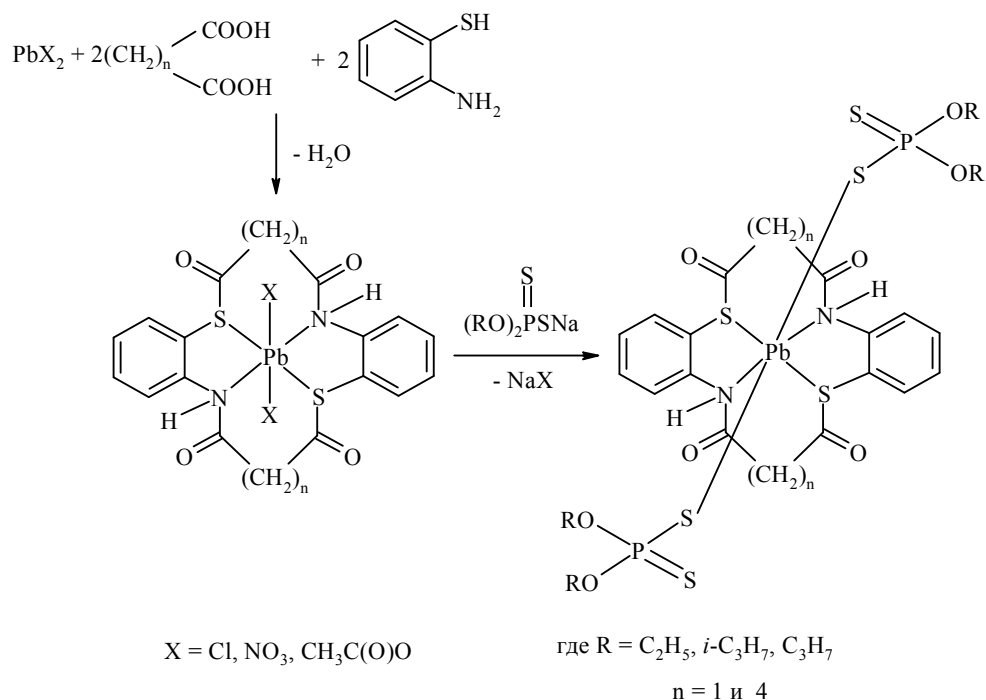
Хиральные S-станнилдитиофосфаты синтезированы в реакциях хлор- и дихлорстаннанов с дитиофосфатом натрия, полученным на основе (S)-(-)-ментола [30].



В реакции дитиофосфорных кислот с β -дикетонами и диметилдихлор-
станнаном в присутствии триэтиламина получены дитиофосфорные комплексы
диметилолова (IV) [31].



Циклические хлориды, нитраты и ацетаты свинца в реакции с O,O-диэтилдитиофосфатом натрия при кипячении в метаноле образуют диалкилдитиофосфатные макроциклические комплексы свинца(II) [32].



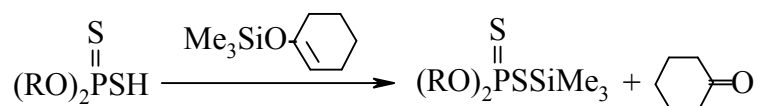
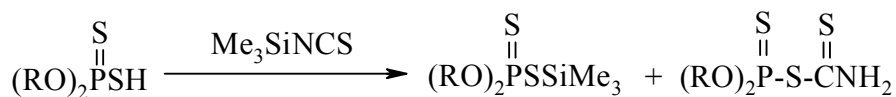
Таким образом, рассмотренные выше реакции протекают с выделением второго продукта (неорганической соли), который достаточно легко отделяется от целевого продукта при проведении реакций в инертном ароматическом растворителе.

В литературе представлены и другие методы синтеза S-элементо-органических производных дитиокислот фосфора, которые основаны на взаимодействии дитиофосфорных кислот с силилирующими и им подобными агентами.

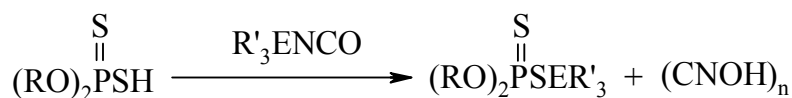
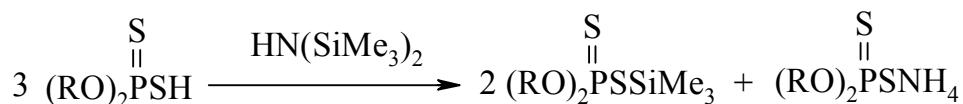
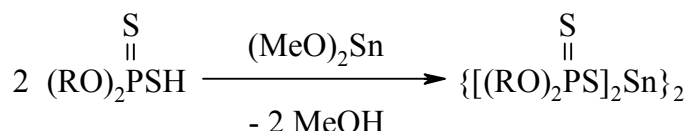
1.2 Синтезы на основе изоцианатов, изотиоцианатов, оксидов олова, силазанов и станнанолюв

Взаимодействие дитиофосфорных кислот с диметоксиоловом, гидроксидом триорганилолова(IV), трибутилстаннилизотиоцианатом, триметилсилиловым эфиром циклогексенола, триметилсилилизотиоцианатом, триметилсилилизотиоцианатом и бис(триметилсилил)амином приводит к S-триметилсилилдитиофосфатам и S-три-алкилстаннилдитиофосфатам [33-35]. Недостатком этих реакций является

образование побочных продуктов, что снижает выход и чистоту S-силил- и S-станнилдитиофосфатов.

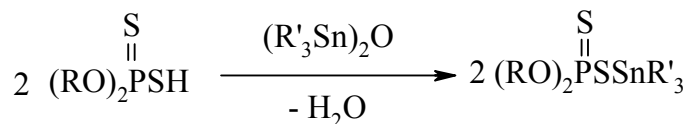


R = Alk, Ph; R' = Alk, Ph

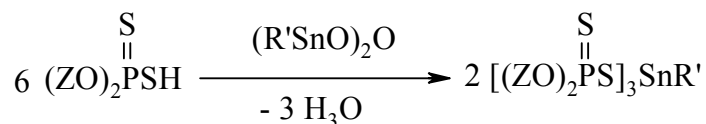


E = Si, Sn; R = Alk, R' = Alk

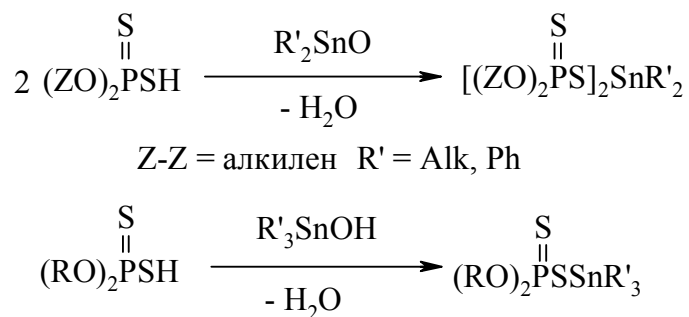
S-Станнилдитиофосфаты синтезируют при взаимодействии дитиофосфорных кислот открытоцепного и циклического строения с оксидами диалкил- и дифенилолова, оксидами алкилолова(IV) и фенилолова(IV), бис(триалкилолово)оксидами и бис(трифенилолово)оксидами, триалкилоловогидроксидом [35-38]. Эти реакции сопровождаются выделением воды, несмотря на это гидролиза S-станнилдитиофосфатов не происходит, однако требуется осушение целевых продуктов.



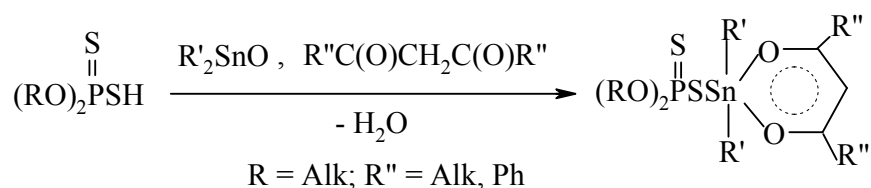
R = Alk, Ph; R' = Alk, Ph



Z-Z = алкилен R' = Alk, Ph



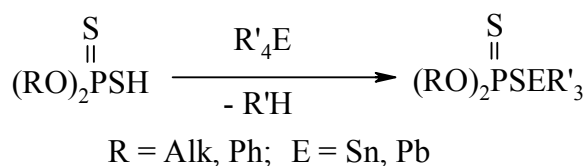
Трехкомпонентная реакция оксидов диалкилолова(IV) или дифенилолова(IV) и β-дикетонс с дитиофосфорными кислотами приводит к дитиофосфатам β-дикетонатодиалкилолова(IV) и дифенилолова(IV) [31].

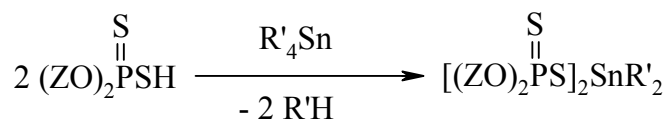


Таким образом, реакции дитиофосфорных кислот с оксидами олова являются достаточно эффективными для синтеза S-станнилдитиофосфатов. Однако сами оксиды олова получают из соответствующих галогенидов, что увеличивает число стадий синтеза целевых продуктов.

1.3 Синтезы на основе реакций протодеметаллирования

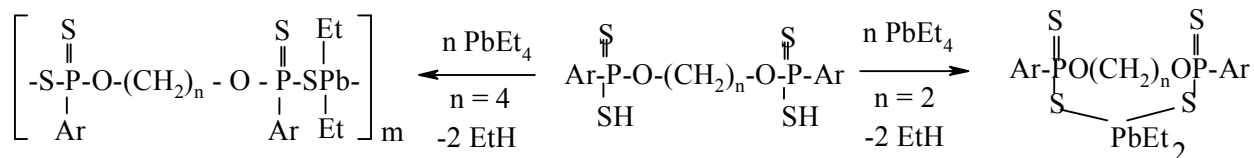
Одним из традиционных методов синтеза S-станнил- и S-плюмбилдитиофосфатов являются реакции протодеметаллирования. Так, дитиофосфаты и алкиленбис(дитиофосфаты) триалкилолова(IV) и трифенилолова(IV), диалкилсвинца и дифенилсвинца получают при взаимодействии дитиофосфорных кислот с тетраалкилстаннаном, тетрафенилстаннаном и тетраэтилплюмбаном [39, 40].



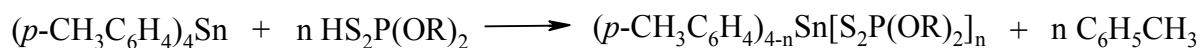


R' = Alk, Ph; Z-Z = алкилен

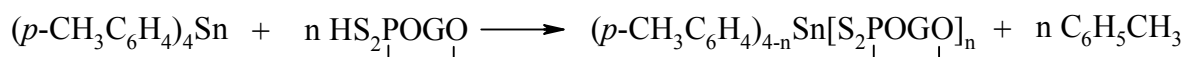
В реакции протодеметаллирования были также вовлечены бисдитиофосфоновые кислоты [41].



Реакция протодеметаллирования O,O-диалкилдитиофосфорными или алкилендитиофосфорными кислотами распространена на тетра-*n*-толилстаннан [42].



R = Bu-*i* и Ph, где n = 1,2



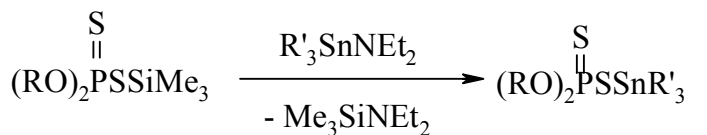
G = -CH₂CMe₂CH₂- и -CMe₂CMe₂-, где n = 1,2

Реакции протодеметаллирования сопровождаются выделением газообразных или жидких углеводородов, которые легко удаляются из сферы реакции, что повышает чистоту и выходы целевых продуктов. Несмотря на это к недостаткам этих методов можно отнести необходимость использования токсичных тетраэтилсвинца и тетраалкилолова.

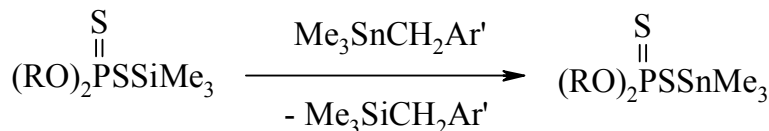
1.4 Синтезы на основе S-силилдитиофосфатов и S-силилфосфинов

Еще одним эффективным подходом получения S-станниловых производных дитиокислот фосфора являются реакции переметаллирования. Так, бис(триметилстаннил)алкилтритиофосфонаты и S-триалкилстаннилдитиофосфаты синтезируют при взаимодействии изоцианато(триалкил)станнанов, изотиоцианато(триалкил)станнанов, аминостаннанов, бензил(триметил)станнанов

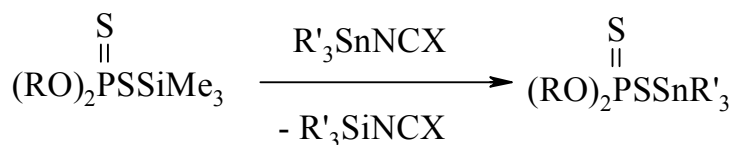
и (*n*-винилбензил)триметилстаннано́в с S-силилдитиофосфатами, триметилхлор-
станнана с бис(триметилсилил)тритиофосфатами [43].



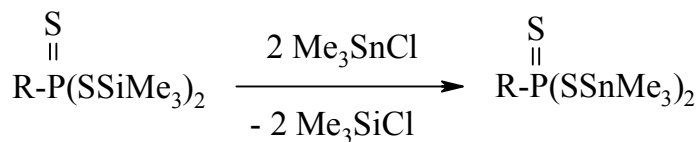
R = Alk, Ph; R' = Alk; Ar' = Ph, 4-CH₂=CH-C₆H₄;



R = Alk, Ph; R' = Alk; Ar' = Ph, 4-CH₂=CH-C₆H₄;

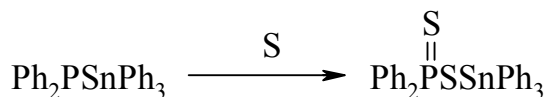
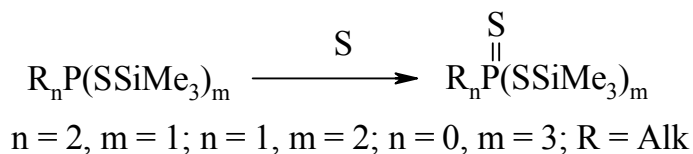


X = O, S; R = Alk, Ph; R' = Alk; Ar' = Ph, 4-CH₂=CH-C₆H₄;



R = Alk

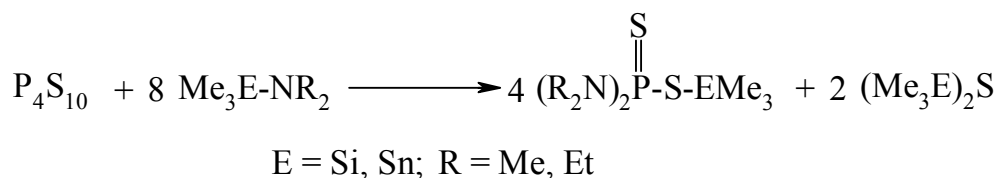
Взаимодействием силилфосфинов или станнилфосфинов с элементной серой синтезированы трифенилстаннилдитиофосфинаты, трис(триметилсилил)-тетратиофосфаты, бис(триметилсилил)алкилтритиофосфонаты и S-триметил-силилдитиофосфинаты [44, 45].



Однако последние две реакции не имеют препаративного значения, поскольку работа с силилфосфинами и станнилфосфинами требует использования специальной аппаратуры и инертной атмосферы.

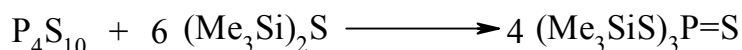
1.5 Синтезы на основе amino-, алкокси- и алкилтиосиланов, германов, станнатов и плюмбанов

В выше рассмотренных методах синтеза получения S-элементо-органических производных дитиокислот фосфора в качестве дитиофосфорилирующих агентов использованы дитиофосфорные кислоты и их производные. Учитывая, что дитиофосфорные кислоты получают при обработке спиртов или гликолей тетрафосфордекасульфидом [1-3], в качестве дитиофосфорилирующего агента можно использовать непосредственно тетрафосфордекасульфид, при этом вместо спирта или амина применяют соответствующие силиловые и станниловые производные. Так, аminosиланы и аминостаннаны вводят в реакции с тетрафосфордекасульфидом с целью получения S-силил- и S-станнил(диамидо)дитиофосфатов [46]. Вместо токсичного газообразного сероводорода, выделяющегося в реакциях тетрафосфордекасульфида со спиртами, в реакции с аminosиланами образуется легколетучий бис(триметилсилил)сульфид, который легко удаляется из реакционной среды.

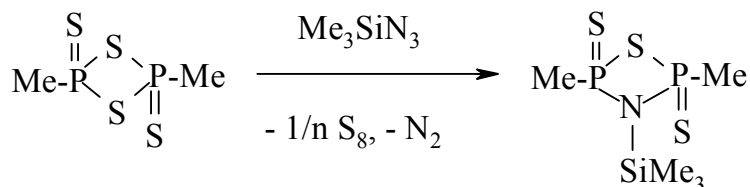
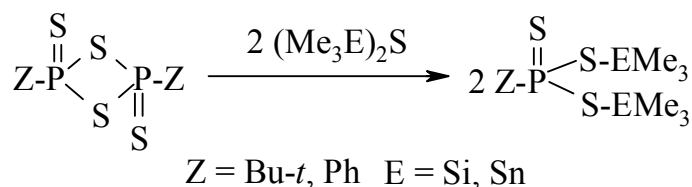
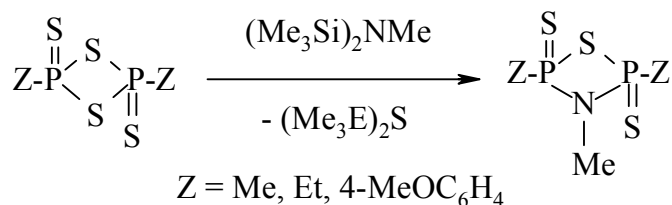
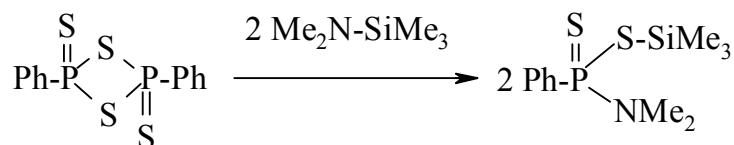


Аminosиланы и аминостаннаны можно рассматривать в качестве примеров использования силильной или станнильной защиты аминной функции. В связи с этим преимуществами реакций тетрафосфордекасульфида с аminosиланами и им подобными силилирующими агентами являются сокращение числа стадий синтеза целевых продуктов и отсутствие необходимости получения дитиофосфорных кислот, а также исключение образования сероводорода.

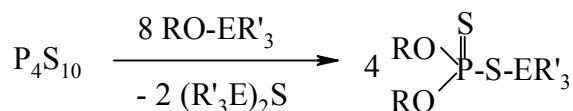
В реакцию с тетрафосфордекасульфидом вовлечен бис(триметилсилил)сульфид в среде хлористого метилена, что позволило получить трис(триметилсилил)тетратиофосфат [46].



S-Триметилсилил(фенил)диметиламидодитиофосфонат, тиаза- λ^5, λ^5 -дифосфетидины, S,S-бис(триметилсилил- и станнил)тритиофосфонаты и силилтиазадифосфетидин получены при взаимодействии триметил(диметиламино)силана, бис(триметилсилил)метиламина, бис(триметилсилил- и станнил)сульфидов и триметилсилилазида с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами [46-48].



S-Триметилсилилдитиофосфаты, S-силиловые эфиры ненасыщенных дитиофосфорных кислот, O,O-диалкил-S-трифенилгермилдитиофосфаты и O,O-диалкил-S-триалкилстаннилдитиофосфаты синтезированы при обработке алкоксисиланов, триметилсилиловых производных аллилового и пропаргилового спиртов и циклических енолов, алкоксигерманов и алкоксистаннанов под действием тетрафосфордекасульфида [49-55]. В этих реакциях в качестве вторых продуктов выделены дисилил-, дигермил- и дистаннилсульфиды, что не снижает выходы целевых продуктов.



R = Me, R' = Me, E = Si

R = Et, R' = Me, E = Si

R = Pr-*i*, R' = Me, E = Si

R = Bu, R' = Me, E = Si

R = Bu-*i*, R' = Me, E = Si

R = CH₂=CHCH₂, R' = Me, E = Si

R = CH≡CHCH₂, R' = Me, E = Si

R = , R' = Me, E = Si

R = , R' = Me, E = Si

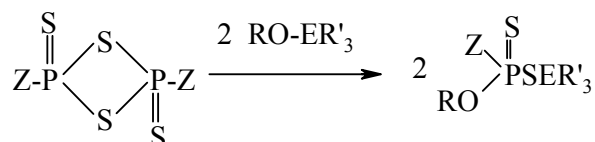
R = Et, R' = Ph, E = Ge

R = Et, R' = Me, E = Sn

R = Me, R' = Bu, E = Sn

R = Et, R' = Bu, E = Sn

О-Алкил-S-триорганилсилилдитиофосфонаты, О-алкил-S-триорганилгермилдитиофосфонаты, О-алкил-S-триорганилстаннилдитиофосфонаты, О-циклоалкилен-S-триорганилсилилдитиофосфонаты и S-(О-алкил-4-алкоксифенилдитиофосфонато)триорганилплюмбаны получают при взаимодействии 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с триорганил(алкокси)силанами, германами, станнанами и плюмбанами и триметил(циклогесенилокси)силанами [56-61]. Таким образом, применение алкоксисиланов, германов и станнанов вместо спиртов в реакциях с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами позволяет в одну стадию синтезировать S-силил-, гермил- и станнилдитиофосфонаты.



Z = 4-MeOC₆H₄, 4-EtOC₆H₄,

R = Me, R' = Me, E = Si;

R = Me, R' = Me, E = Si;

R = Bu-*i*, R' = Me, E = Si;

R = Et, R' = Ph, E = Ge;

R = Me, R' = Bu, E = Sn;

R = Et, R' = Bu, E = Sn;

R = Me, R' = Me, E = Sn;

R = Bu-*i*, R' = Et, E = Pb;

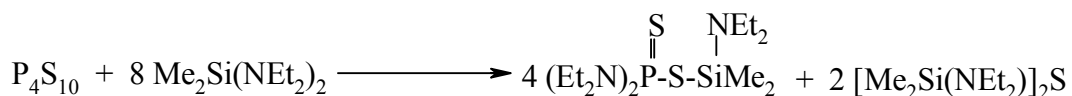
R = Bu-*i*, R' = Et, E = Pb;

R = Me, R' = Ph, E = Pb;

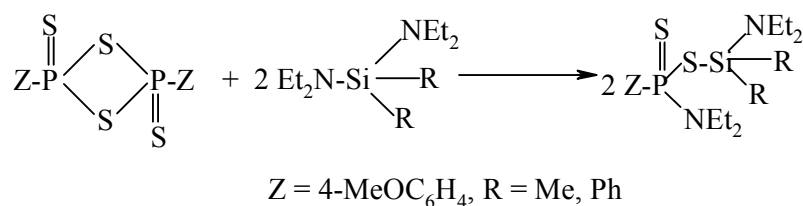
R = Me, R' = Ph, E = Pb;

R = , R' = Me, E = Si

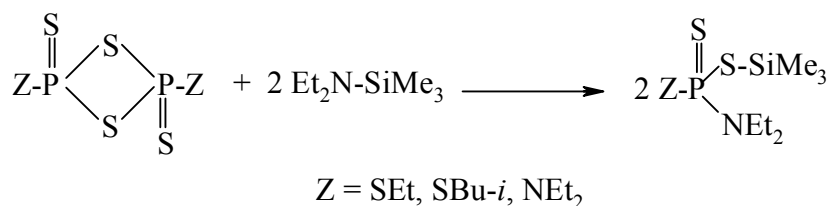
S-(Диэтиламино)диметилсилилбис(диэтилдамидо)дитиофосфат образуется в реакции бис(диэтиламино)диметилсилана с тетрафосфордекасульфидом [62].



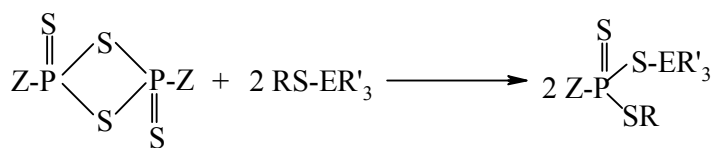
S-(Диэтиламино)диметилсилил(диэтиламино)-4-метоксифенилдитиофосфонаты, S-(диэтиламино)дифенилсилил(диэтиламино)-4-метоксифенилдитиофосфонаты получены в реакциях бис(диэтиламино)диметилсилана, бис(диэтиламино)-дифенилсилана и триметил(диэтиламино)силана с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами [63]. Таким образом, реакции сульфидов фосфора с диамино-силанами в мягких условиях останавливаются на стадии образования продуктов замещения одной аминогруппы.



Реакции аминосиланов с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами, содержащими связи P-S и P-N, приводят к образованию S-силил(амидо)тритиофосфатов и S-силил(диамидо)дитиофосфатов [64].



Алкилтиосиланы, германы, станны и плумбаны при взаимодействии с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами образуют S-силил-, гермил-, станнил- и плумбилтритиофосфонаты [57, 60].



$\text{Z} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-EtOC}_6\text{H}_4; \text{R} = \text{Pr}, \text{R}' = \text{Me}, \text{E} = \text{Si}; \text{R} = \text{Bu-}i, \text{R}' = \text{Me}, \text{E} = \text{Si};$

$\text{R} = \text{Et}, \text{R}' = \text{Me}, \text{E} = \text{Ge}; \text{R} = \text{Bu-}i, \text{R}' = \text{Me}, \text{E} = \text{Ge};$

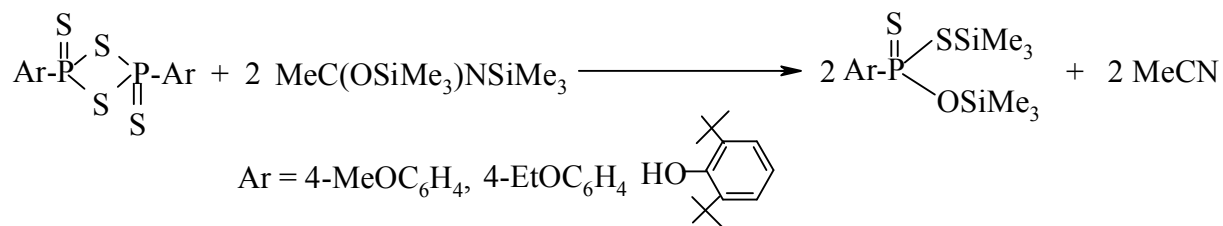
$\text{Z} = \text{SEt}, \text{R} = \text{Et}, \text{R}' = \text{Me}, \text{E} = \text{Si}; \text{Z} = \text{SBu-}i, \text{R} = \text{Bu-}i, \text{R}' = \text{Me}, \text{E} = \text{Si};$

$\text{R} = \text{Bu-}i, \text{R}' = \text{Bu}, \text{E} = \text{Sn}; \text{R} = \text{Bu-}i, \text{R}' = \text{Et}, \text{E} = \text{Pb}; \text{R} = \text{Pr}, \text{R}' = \text{Ph}, \text{E} = \text{Pb}$

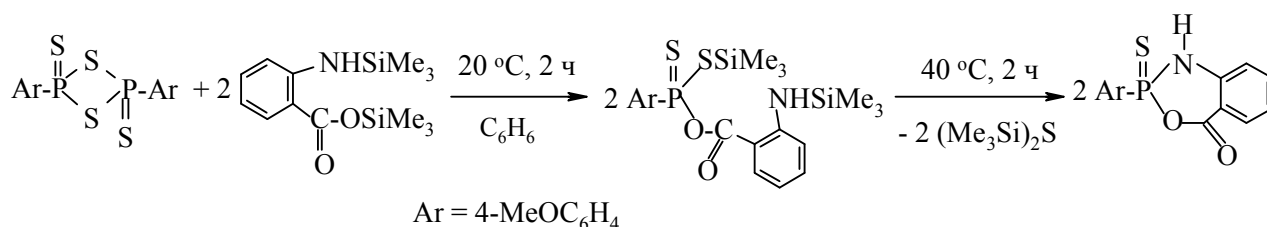
Таким образом, реакции алкокси-, амино- и алкилтиосиланов, германов, станны и плумбанов с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами служат препаративными методами синтеза широкого ряда дитиофосфонатов,

тритиофосфонатов и диамидодитиофосфонатов кремния, германия, олова и свинца.

Эффективным способом получения смешанных O,S-дисиловых эфиров дитиофосфоновых кислот служит реакция дисилированного ацетамида с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами. Реакции протекают с элиминированием молекулы ацетонитрила [65].



В реакции дисилового эфира 2-аминобензойной кислоты с реагентом Лоуссона в мягких условиях происходит разрыв связи O-Si и образование S-триметилсилил-O-(2-триметилсилиламинобензоил)-4-метоксифенилдитиофосфоната, который при небольшом нагревании выделяет бис(триметилсилил)сульфид и превращается в кристаллический 2-(4-метоксифенил)-2-тиоксо-1,3,2-бензоксазофосфорин-4-он [66].



Можно полагать, что тетрафосфордекасульфид и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды реагируют с алкоксисиланами, алкилтиосиланами и аминосиланами с внедрением синтона S=P-S по связям O-Si, S-Si и N-Si. Продукты аналогичного строения образуются и при введении фрагмента S=P-S по связям O-Ge и S-Ge германов, O-Sn, S-Sn и N-Sn станнанов, O-Pb и S-Pb пловбанов.

Таким образом, в данном литературном обзоре представлены работы, выполненные как в 80-90-х годах 20 века, так и новые данные, опубликованные за последние 10-15 лет. Основные методы синтеза S-силиловых, гермиловых,

станниловых и плюмбиловых производных дитиокислот фосфора были разработаны в период 1980-1990 гг. На основе галогенидов элементов 14-ой группы разработаны основные методы синтеза S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора. Другие методы предложены на основе изоцианатов, изотиоцианатов, оксидов олова, силазанов и станнанолюв, реакций протодеметаллирования, S-силилдитиофосфатов и силилфосфинов, аминo- и тиосиланов и станнанов. За последние 10-15 лет в научной химической литературе уделено большое внимание дальнейшему развитию эффективных подходов к синтезу S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора.

ГЛАВА 2

**ДИТИОФОСФОРИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ,
ОЛОВА И СВИНЦА НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОЛОВ И ДИОЛОВ
(ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)**

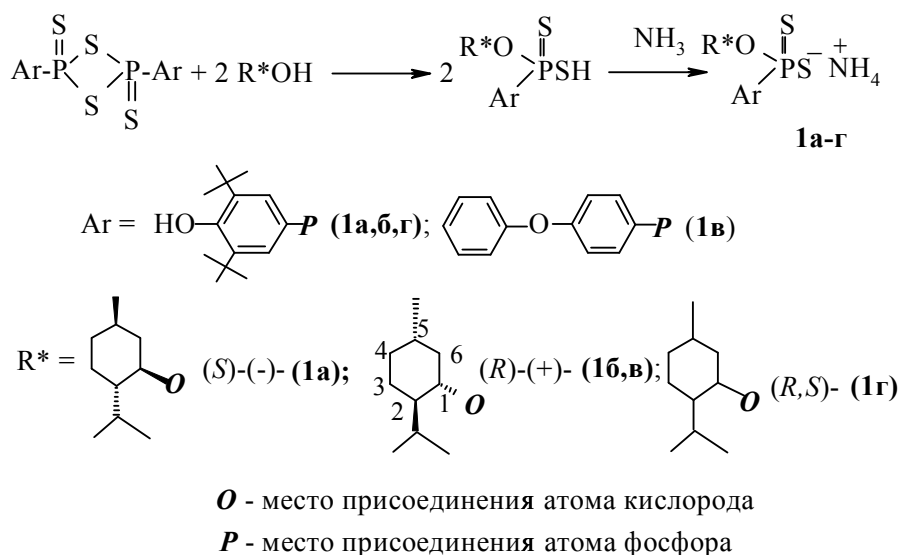
**2.1 Дитиофосфорилирование и дитиофосфонирование хлоридов кремния,
германия и свинца аммониевыми солями хиральных дитиокислот фосфора
на основе циклических монотерпенолов**

Доступными и относительно дешёвыми источниками сырья, содержащими гидроксильные группы, являются природные спирты, особенно терпенового ряда, выделяемые из растительного сырья (хвои и живичной смолы), и прежде всего (*S*)-(-)-ментол, (*R*)-(+)-ментол, (*R,S*)-ментол, (*1S*)-эндо-(-)-борнеол, (*R,S*)-изоборнеол, (*1R*)-эндо-(+)-фенхильный спирт и тимол. Большинство монотерпенолов в живых организмах находятся в виде фосфатов и пирофосфатов в оптически активной форме. Они извлекаются из живицы хвойных видов деревьев несложными методами и могут быть использованы для создания на их основе новых биологически активных веществ. К настоящему времени синтезировано и изучено множество фосфорилированных производных терпеноидов [67-119]. На основе дитиофосфорилирования терпеновых спиртов недавно в нашей лаборатории получены оптически активные дитиофосфорные и дитиофосфоновые кислоты и их аммониевые соли [120-130]. Эти соединения могут служить дитиофосфорилирующими агентами, содержащими хиральные фрагменты, в реакциях с органическими производными элементов 14-ой группы. Развитие этого направления может привести к разработке новых подходов получения оптически активных S-элементоорганических производных дитиокислот фосфора и созданию на этой основе антимикробных препаратов. Для решения этой проблемы оптически активные дитиофосфорные, дитиофосфоновые и бисдитиофосфоновые кислоты, полученные недавно в нашей лаборатории на основе дитио-

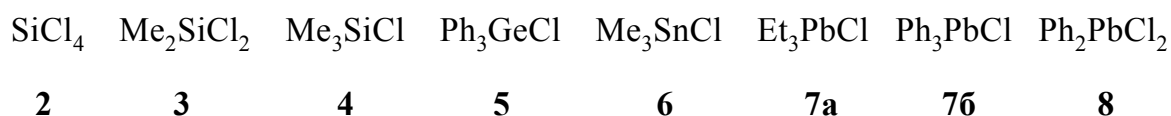
фосфорилирования терпенолов и природных диолов [120-132], использованы нами в виде их аммониевых или диаммониевых солей в реакциях замещения с хлоридами органических производных кремния, германия, олова и свинца.

2.1.1 Дитиофосфорилирование хлоридов кремния, германия и свинца аммониевыми солями дитиофосфоновых кислот на основе ментолов

В качестве дитиофосфорилирующих агентов мы использовали дитиофосфонаты аммония **1а-г**, образцы которых синтезированы нами при нагревании (*S*)-(-)-ментола, (*R*)-(+)-ментола и (*R,S*)-ментола с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами в хлороформе при 50 °С в течение 1 ч с последующей обработкой аммиаком в соответствии с методом [124].



Хиральные дитиофосфонаты аммония **1а-г**, как и другие аммониевые соли дитиокислот фосфора, мы использовали в качестве дитиофосфорилирующих агентов в реакциях с тетрахлорсиланом **2**, диметилдихлорсиланом **3**, триметилхлорсиланом **4**, трифенилхлоргерманием **5**, триметилхлорстаннаном **6**, триэтилхлорплюмбаном **7а**, трифенилхлорплюмбаном **7б** и дифенилдихлорплюмбаном **8**.



Нами установлено, что реакция аммониевой соли O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты **1в** с тетрахлорсиланом **2** происходит при 80 °С в сухом бензоле в течение 2 ч, приводя к образованию тетракис[S-O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфонато]силана **9** (реакция 1). Этот результат опубликован в работах [132, 133].



В выбранных условиях реакция (1) протекает с замещением всех атомов хлора, что подтверждено с помощью пробы Бейльштейна на содержание хлора. Для установления структуры соединения **9** и представленных ниже продуктов использованы методы спектроскопии ЯМР ^{31}P , ^1H и ^{13}C , ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Соединение **9** содержит 4 хиральных ментильных заместителя и образуется в виде смеси диастереомеров. В продукте **9** имеются несколько хиральных центров: атомы углерода в О-ментильном заместителе и четырехкоординированный атом фосфора. В отличие от этого в исходных дитиофосфоновых кислотах асимметрическим является только атом углерода в О-терпеновом заместителе, тогда как атом фосфора хиральным не является за счет прототропной миграции атома водорода в триаде гетероатомов S-P=S с усреднением обоих атомов серы. В спектре ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ продукта **9** в бензоле содержится уширенный сигнал при δ_{P} 83.0 м.д. (рисунок 1).

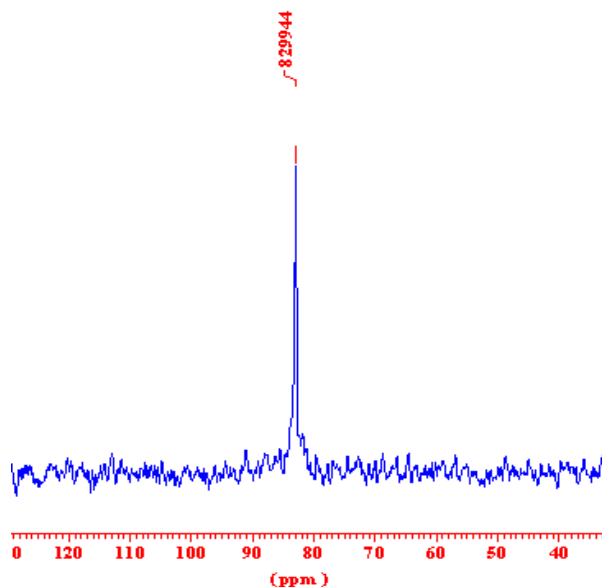
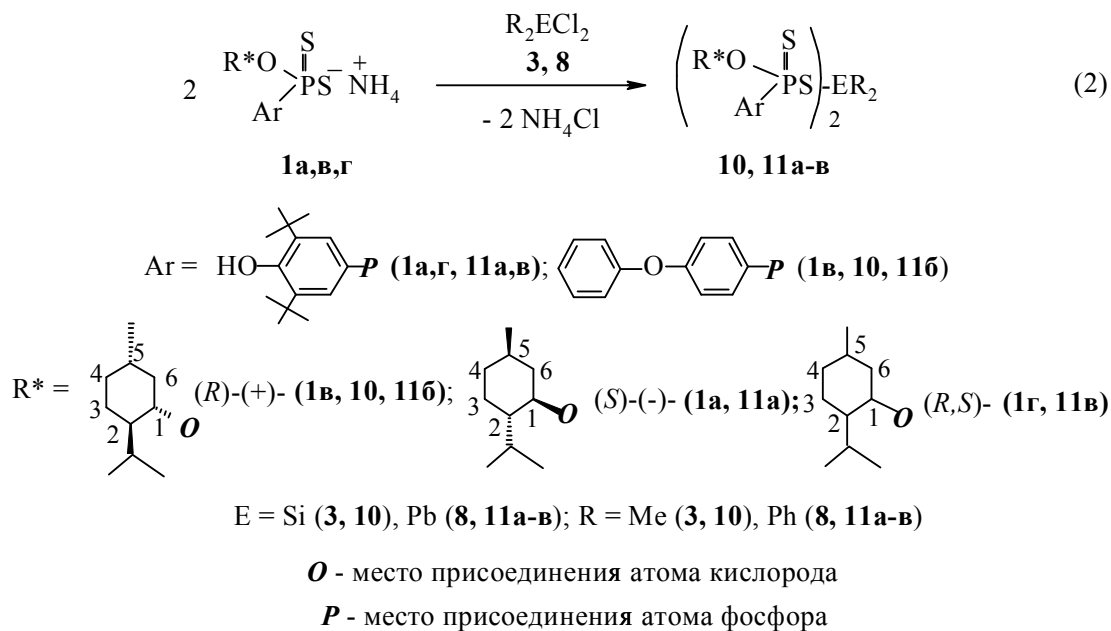


Рисунок 1. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ тетраakis[S-O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфонато]силана **9** в бензоле

Этот химический сдвиг находится практически в той же области, что и сигнал исходной O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты (δ_{P} 83.5 м.д.) [126]. Это согласуется с монодентатной координацией дитиофосфонильного лиганда с атомом кремния [1, 3]. В то же время аммониевая соль O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты в спектре ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ в бензоле имеет химический сдвиг при δ_{P} 100.4 м.д., как и другие дитиофосфонаты аммония [134]. В ИК спектре соединения **9** имеются средние по интенсивности полосы поглощения с центрами при ν 694 и 540 см^{-1} валентных колебаний связей P=S и P-S соответственно, что согласуется с данными атласа [136]. Таким образом, представленные спектральные данные подтверждают структуру S-силилового эфира дитиофосфоновой кислоты **9**.

С целью более широкого варьирования структуры хиральных S-силиловых эфиров дитиокислот фосфора в реакции замещения с дитиофосфонатами аммония мы ввели дихлориды кремния. Можно было ожидать, что диметилдихлорсилан **3** будет реагировать с дитиофосфонатами аммония с участием одной или двух связей C-Cl. В зависимости от условий реакция может остановиться на стадии

образования монофосфорилированного силана или дойти до конечного дифосфорилированного продукта. Проверить это предположение можно было лишь экспериментальным путём. С целью избежать экспериментальных трудностей по разделению возможной смеси продуктов мы предприняли поиск условий полного замещения атомов хлора в диметилдихлорсилане **3**. Установлено, что диметилдихлорсилан **3** реагирует с аммониевой солью O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты **1в**, полученной из (*R*)-(+)-ментола, при 80 °С в течение 2 ч в сухом бензоле с образованием бис[S-O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфонато]диметилсилана **10** с выходом 86 % (реакция 2) [133].



Действительно, спектральные данные и результаты элементного анализа подтверждают, что реакция с диметилдихлорсиланом **3** проходит с исчерпывающим замещением двух атомов хлора. Сигналы в спектрах ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ дитиофосфонатосиланов **9** и **10** (δ_{P} 83.0 м.д., рисунок 2) практически совпадают [133, 134].

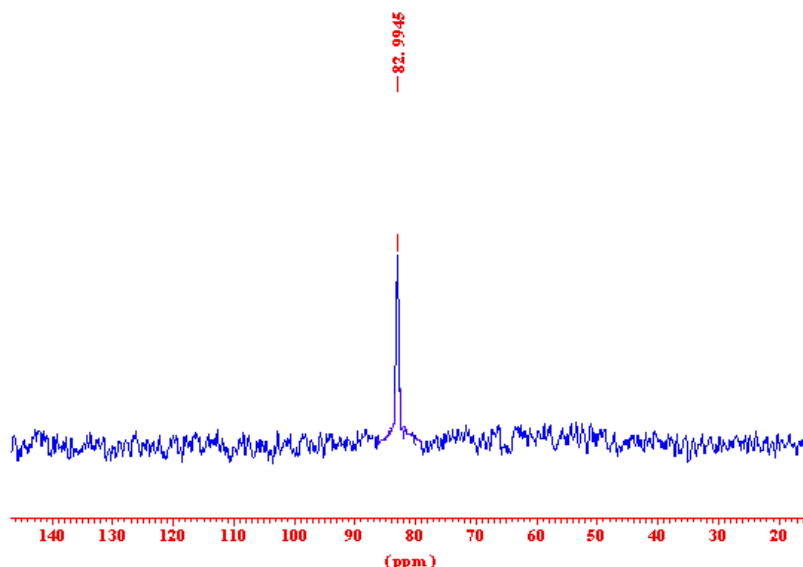


Рисунок 2. Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ бис[*S*-*O*-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфонато]диметилсилана **10** в бензоле

В спектре ЯМР ^1H соединения **10** в CDCl_3 (рисунок 3, приложение) наблюдается удвоение сигналов протонов, что обусловлено наличием диастереомеров. Так, два синглета при δ 0.10 и 0.12 м.д. относятся метильным протонам группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. Присоединение триметилсилильной группы к атому серы в продукте **10** подтверждено данными ИК спектра, который содержит характеристическую сильную полосу поглощения при ν 1244 см^{-1} симметричных деформационных колебаний связей в группе CH_3 у атома кремния $\text{CH}_3(\text{Si})$.

Предложенный подход к синтезу хиральных дитиофосфонатосиланов может быть распространён и на другие элементы 14-ой группы Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. В ряду изоструктурных аналогов диметилдихлорсилана **3** мы выбрали дифенилдихлорплюмбан **8**, содержащий лабильные связи $\text{Pb}-\text{Cl}$. В случае реакции дифенилдихлорплюмбана **8** с хиральными дитиофосфонатами аммония мы предприняли усилия получить продукт полного замещения двух атомов хлора. Действительно, оптимальными условиями протекания реакции дифенилдихлорплюмбана **8** с *O*-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфонатом аммония

1в является кипячение в бензоле в течение 2 ч (реакция 2). Продукт реакции бис[S-O-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато]дифенилплюмбан **11б** проявляет оптическую активность: $[\alpha]_D^{20} +41.0^\circ$ (с 1.0, C₆H₆), что подтверждает сохранение оптической активности в ряду ментол – дитиофосфовая кислота – аммониевая соль – силиловый эфир. В отличие от сигнала силилированного соединения **10** в спектре ЯМР ³¹P-¹H} (δ_P 83.0 м.д.) химический сдвиг ядра атома фосфора бис[S-O-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато]дифенилплюмбана **11б** находится в области более низкого поля (δ_P 94.9 м.д., рисунок 4). Полученный результат соответствует бидентатной координации двух дитиофосфонильных лигандов с атомом свинца аналогично [1, 3].

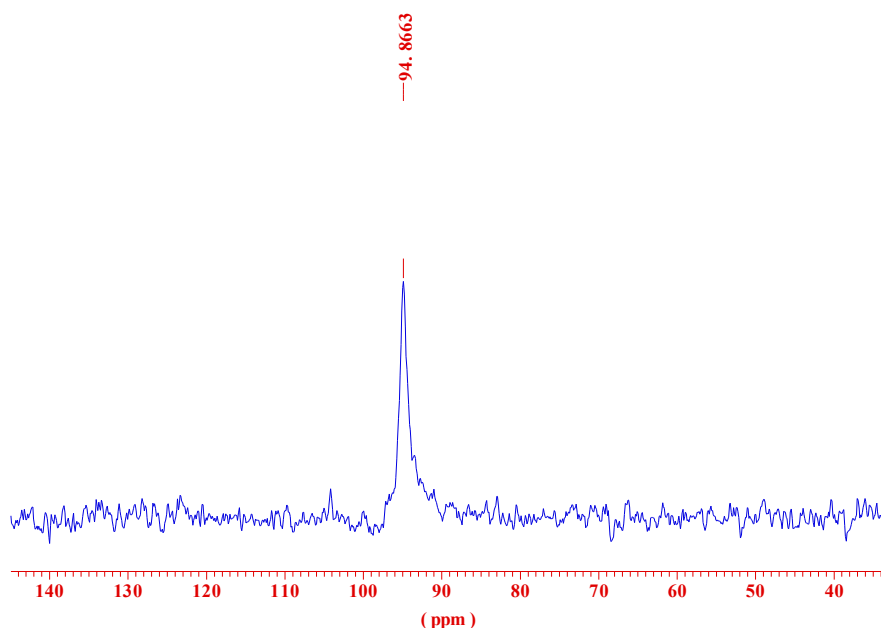


Рисунок 4. Спектр ЯМР ³¹P-¹H} бис[S-O-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато]дифенилплюмбана **11б** в бензоле

Валентные колебания связи P=S дитиофосфонатодифенилплюмбана **11б** проявляются в виде средней полосы поглощения, смещённой в область низких волновых чисел (ν 623 см⁻¹) аналогично [137]. ИК спектр соединения **11б** имеет две средних по интенсивности полосы поглощения при ν 483 и 444 см⁻¹ валентных

колебаний в группе Ph_2Pb . Эти данные свидетельствуют о склонности тионного атома серы к вторичным взаимодействиям с атомом свинца в соединении **116**. Спектр ЯМР ^1H продукта **116** содержит два мультиплета при δ 6.97 и 7.61 м.д. протонов фенильных заместителей у атома свинца $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$.

Границы применимости реакций дифенилдихлорплюмбана **8** с хиральными дитиофосфонатами аммония могут быть расширены на примере дитиофосфонатов аммония, полученных из (*S*)-(-)-ментола, в ряду которых нами наработан образец аммониевой соли O-1-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **1a** по методу [124, 126]. Найдено, что образование бис[S-O-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато]дифенилплюмбана **11a** в виде кристаллического вещества происходит при нагревании смеси дитиофосфоната аммония **1a** с дифенилдихлорплюмбаном **8** при 80 °C в течение 2 ч в бензоле (реакция 2). Соединение **11a** в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ в бензоле (рисунок 5) даёт уширенный сигнал в области низкого поля (δ_{P} 96.0 м.д.) как и продукт **116** (δ_{P} 94.9 м.д.).

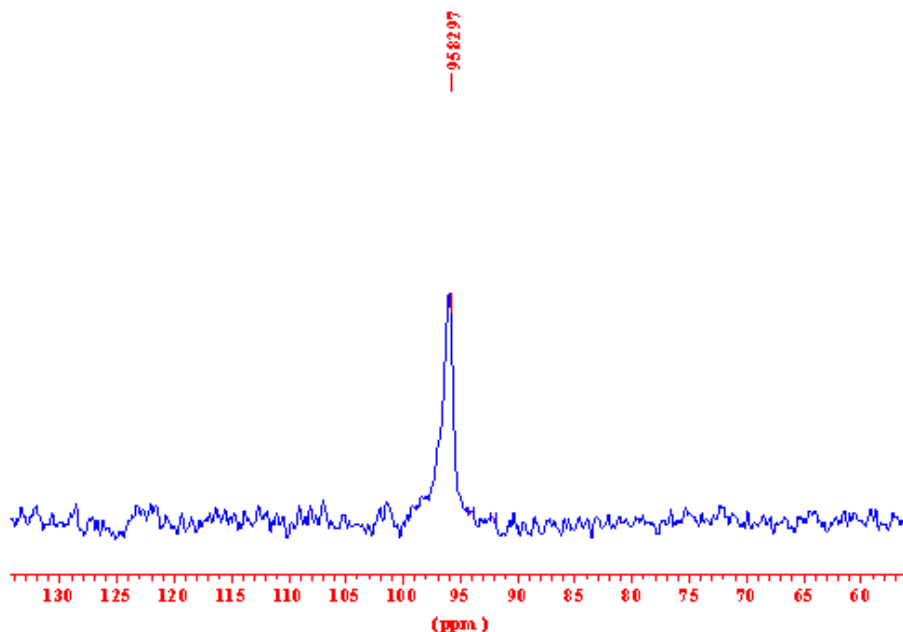


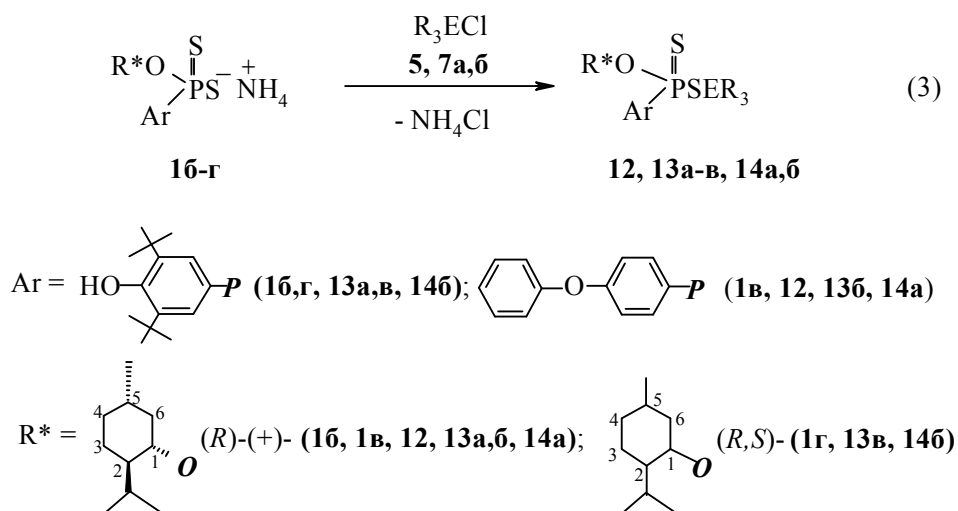
Рисунок 5. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ бис[S-O-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато]дифенилплюмбана **11a** в бензоле

В масс-спектре в режиме электроспрея соединения **11a** в ацетоне (рисунок 6, приложение) имеется пик m/z 1194, относящийся к осколочному иону $[M - Ph]^+$. В ИК спектре продукта **11a** в таблетке KBr (рисунок 7) при ν 3626 см^{-1} находится узкая средняя по интенсивности полоса поглощения валентных колебаний связи Н-О ароматического заместителя. Полоса поглощения асимметрических валентных колебаний группы Ph_2Pb расположена при ν 476 см^{-1} . Фенильные протоны ароматического заместителя с двумя *трет*-бутильными группами 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$ соединения **11a** в спектре ЯМР ^1H в CDCl_3 резонируют в виде дублета при δ 7.85 м.д. ($^3J_{\text{PH}}$ 16.3 Гц). Мультиплет в области δ 7.16-7.55 м.д. относится к протонам фенильных групп у атома свинца $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$. Образование соединения **11a** в виде смеси диастереомеров подтверждено тем фактом, что в спектре ЯМР ^1H обнаружено удвоение сигналов ряда групп протонов. Так, при δ 0.83 и 0.86 м.д. находятся два дублета от метильных протонов группы $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ($^3J_{\text{HH}}$ 6.0 Гц).

Ряд дитиофосфонатов аммония, содержащих асимметрические атомы углерода и способные дитиофосфорилировать дифенилдихлорплюмбан **8**, расширен нами на примере аммониевой соли О-1-(*R,S*)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **1г**. В результате проведения реакции аммониевой соли О-1-(*R,S*)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **1г** с дифенилдихлорплюмбаном **8** в аналогичных условиях (80 °С, 2 ч, бензол) получена рацемическая смесь бис[S-О-1-(*R,S*)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфонато]дифенилплюмбана **11в** с выходом 85 % (реакция 2). Физико-химические константы и спектральные параметры соединения (*R,S*)-**11в** оказались идентичными или весьма близкими к данным изомера (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-**11a**. Так, сигнал в спектре ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ в бензоле соединения (*R,S*)-**11в** находится при δ_{P} 96.7 м.д., что практически совпадает с химическим сдвигом ядра атома фосфора изомера (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-**11a** (δ_{P} 96.0 м.д.).

Выше нами установлено, что тетрахлориды и дихлориды кремния и свинца довольно гладко вступают в реакции полного замещения всех имеющихся атомов

хлора с хиральными дитиофосфонатами аммония. Учитывая полученные результаты можно ожидать столь же гладкого замещения атомов хлора в монохлоридах элементов 14-ой группы в реакциях с дитиофосфонатами аммония **1**. Это предположение подтверждено на примере реакций трифенилхлоргермана **5**, триэтилхлорплюмбана **7а** и трифенилхлорплюмбана **7б** с дитиофосфонатами аммония **1б-г** (реакция 3) [133, 134]. Установлено, что для успешного проведения реакции (3) с монохлоргерманом **5** и монохлорстанными **7а,б** вполне пригодны условия реакций (2) и (3). Так, при нагревании смеси аммониевой соли О-1-(1*S*, 2*R*, 5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты **1в** с трифенилхлоргерманом **5** при 80 °С в течение 2 ч в бензоле происходит образование *S*-трифенилгермил-О-1-(1*S*, 2*R*, 5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоната **12** с выходом 88 % [133, 134].



E = Ge (**5**, **12**), Pb (**7а,б**, **13а-в**, **14а,б**); R = Et (**7а**, **13а,б**, **14б**), Ph (**5**, **7б**, **12**, **13в**, **14а**)

P - место присоединения атома фосфора

O - место присоединения атома кислорода

Следует подчеркнуть, что сигнал германийсодержащего производного **12** в спектре ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ в бензоле (δ_{P} 84.6 м.д., рисунок 8) расположен практически в той области поля, что и химические сдвиги ядер атомов фосфора дитиофосфонатов кремния **9** и **10** (δ_{P} 83.0 м.д.).

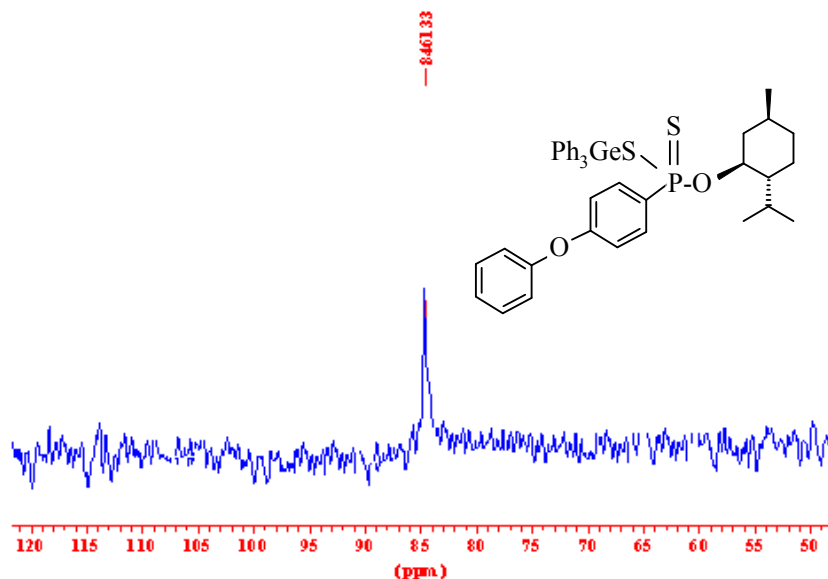


Рисунок 8. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ S-трифенилгермил-О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоната **12** в бензоле

Таким образом, в молекулах хиральных дитиофосфонатов кремния и германия реализуется монодентатная координация дитиофосфонильного лиганда с атомами кремния и германия аналогично [1, 3]. При замене трифенилхлоргермана **5** на триэтилхлорплюмбан **7a** и изоструктурный трифенилхлорплюмбан **7б** в реакциях с дитиофосфонатами аммония **1б-г** можно ожидать образования соответствующих дитиофосфонатоплюмбанов. Это предположение нашло подтверждение в результате изучения реакции триэтилхлорплюмбана **7a** с дитиофосфонатами аммония **1б,в**, а также взаимодействия трифенилхлорплюмбана **7б** с дитиофосфонатом аммония **1в** (реакция 3). Продукт S-триэтилплюмбил-О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонат **13a** выделен в виде кристаллического соединения с химическим сдвигом в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ в бензоле при δ_{P} 95.7 м.д. В этой же области спектра ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ расположен сигнал (δ_{P} 94.1 м.д., бензол) S-триэтилплюмбил-О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-метилциклогексил-4-феноксифенилдитиофосфоната **13б**. Угол вращения плоскополяризованного света $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ продукта **13б** равен $+45.0^\circ$ (с 0.5, C_6H_6). На рисунке 9 приведён ИК спектр соединения **13б**, из которого видно, что в низкочастотной области (ν 485, 459 и

431 cm^{-1}) находятся полосы поглощения средней интенсивности валентных колебаний связи Pb-C. В масс-спектре MALDI TOF продукта **13b** (матрица – *n*-нитроанилин, бензол) обнаружен пик m/z 736.7 иона $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (рисунок 10).

В реакции аммониевой соли O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты **1в** с трифенилхлорплюмбаном **7b** можно ожидать образования свинецсодержащего изоструктурного аналога S-трифенилгермил-O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-метилциклогексил-4-феноксифенилдитиофосфоната **12** при проведении этих реакций при одинаковых условиях. Действительно, нами установлено, что при нагревании смеси дитиофосфоната аммония **1в** с трифенилхлорплюмбаном **7b** (80 °C, 2 ч, бензол) образуется S-трифенилплюмбил-O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфонат **14a** (реакция 3) в виде оптически активного соединения ($[\alpha]_D^{20} +30.7^\circ$, *c* 1.0, C_6H_6). Продукт **14a** в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ в бензоле даёт синглетный сигнал при δ_{P} 92.7 м.д. (рисунок 11), что существенно отличается от его германийсодержащего аналога **12** (δ_{P} 84.6 м.д.).

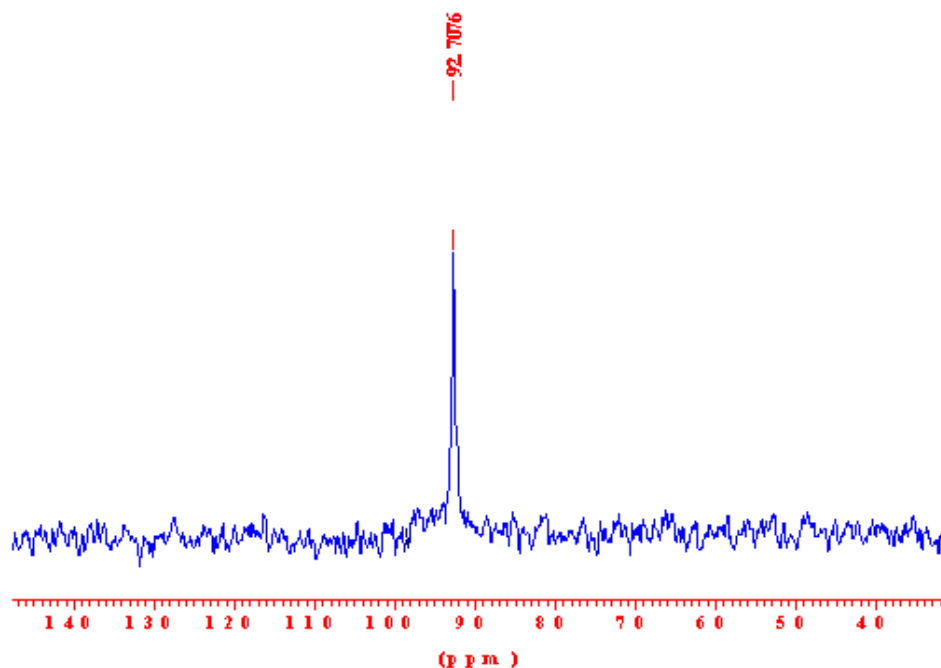


Рисунок 11. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ S-трифенилплюмбил-O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоната **14a** в бензоле

ИК спектр соединения **14a** содержит среднюю по интенсивности полосу поглощения при ν 442 см^{-1} валентных колебаний связей в группе Ph_3Pb (рисунок 12). В спектре ЯМР ^1H в CDCl_3 продукта **14a**, представляющего собой смесь диастереомеров, находятся два дублета при δ 0.93 и 0.95 м.д., относящихся к метильным протонам группы $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ($^3J_{\text{HH}}$ 6.5 Гц). В масс-спектре MALDI TOF соединения **14a** (матрица – *n*-нитроанилин, бензол) имеется пик m/z 883, соответствующий иону $[\text{M} + \text{H} + \text{Na}]^+$ (рисунок 13).

В ряду ментолов наиболее доступным является рацемат, на основе которого нами синтезирована аммониевая соль О-1-(*R,S*)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **1г** по методу [124, 126]. Как можно было ожидать взаимодействие рацемического дитиофосфоната аммония **1г** с трифенилхлорплюмбаном **7б** привело к образованию смеси изомерных *S*-трифенилплюмбил-О-1-(*R,S*)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонатов **13в**. Соединение **13в** получено с выходом 85 % при нагревании реакционной смеси при 80 ° в течение 2 ч в бензоле (реакция 3). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ продукта **13в** содержит уширенный сигнал при δ_{P} 94.4 м.д. В ИК спектре соединения **13в** (суспензия в вазелиновом масле) имеется средняя по интенсивности полоса поглощения при ν 443 см^{-1} валентных колебаний связей в группе Ph_3Pb . В спектре ЯМР ^1H продукта **13в** в CDCl_3 дублет от фенильных протонов группы 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$ ($^3J_{\text{PH}}$ 16.0 Гц) находится при δ 7.24 м.д.

Смесь изомерных *S*-плюмбиловых производных рацемической дитиофосфоновой кислоты может быть получена при замене трифенилхлорплюмбана **7б** на триэтилхлорплюмбан **7а** (реакция 3). Действительно, при нагревании реакционной смеси аммониевой соли О-1-(*R,S*)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **1г** с триэтилхлорплюмбаном **7а** при 80 °С в течение 2 ч в бензоле получен *S*-триэтилплюмбил-О-1-(*R,S*)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонат **14б** в виде кристаллического вещества с

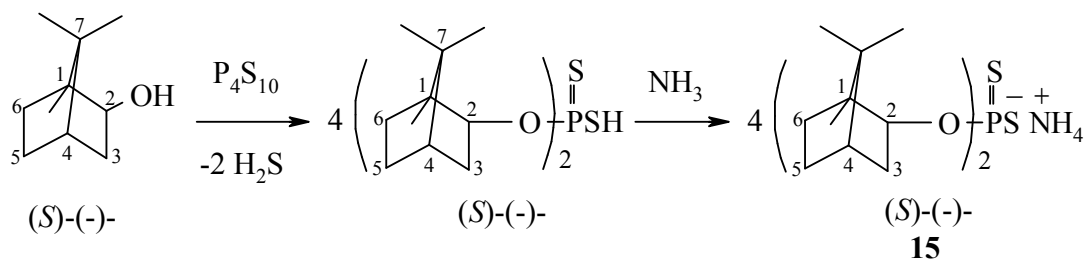
химическим сдвигом ядра атома фосфора в спектре ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ при δ_{P} 95.6 м.д. В ИК спектре продукта **146** (суспензия в вазелиновом масле, рисунок 14) имеется полоса поглощения средней интенсивности при ν 490 см^{-1} , отнесённая к валентным колебаниям связи $\text{Pb}-\text{C}$. Полоса поглощения связи $\text{P}=\text{S}$ смещена в область низких частот и находится при ν 635 см^{-1} . Спектр ЯМР ^1H соединения **146** в CDCl_3 содержит триплет при δ 1.79 м.д. от метиленовых протонов этильных заместителей у атома свинца $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ ($^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц) и квартет при δ 2.19 м.д. от метиленовых протонов этой же группы $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ ($^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц) (рисунок 15).

Таким образом, разработан новый подход к синтезу оптически активных S-силиловых, S-гермиловых и S-плюмбиловых производных дитиофосфоновых кислот путём введения хиральных фрагментов из молекул природных ментолов в дитиофосфонаты аммония с последующим взаимодействием с силилирующими и им подобными агентами.

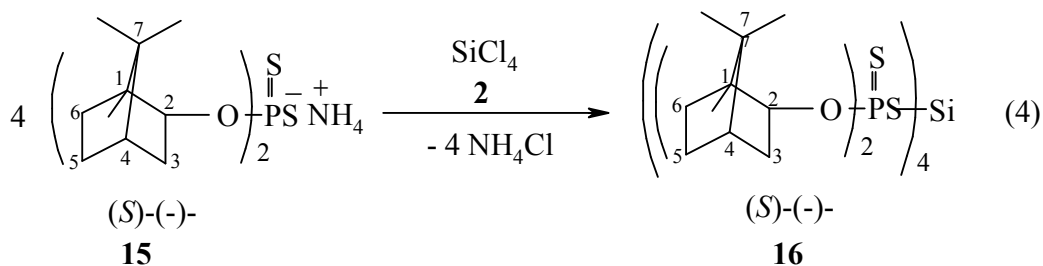
2.1.2 Дитиофосфорилирование хлоридов кремния и свинца аммониевыми солями дитиофосфорной кислоты на основе (1*S*)-эндо-(–)-борнеола

Предложенный подход к хиральным S-силиловым, гермиловым и плюмбиловым производным дитиофосфоновых кислот может быть распространен и на другие природные источники хиральности. Так, наряду с изомерами ментола как моноциклического терпенола можно использовать бициклические терпеновые спирты. В ряду последних мы выбрали (1*S*)-эндо-(–)-борнеол, (1*S*,1*R*)-экзо-изоборнеол, (1*R*)-эндо-(+)-фенхильный спирт как наиболее доступные.

Исходя из (1*S*)-эндо-(–)-борнеола по методу [138], недавно разработанному в нашей лаборатории, мы синтезировали оптически активную О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(–)-дитиофосфорную кислоту, из которого получили соответствующую аммониевую соль **15** с последующим введением в реакции с тетрахлоридом кремния, дихлоридами и монохлоридами кремния и свинца.



В реакции аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорной кислоты **15** с тетрахлорсиланом **2** при 80 °С в течение 2 ч получен тетракис[*S*-(О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфато)]силан **16** (реакция 4) [139].



Соединение **16** выделено в виде кристаллического соединения. Оно проявляет оптическую активность ($[\alpha]_D^{20}$ -15.0°, с 0.9, C₆H₆). Сигнал продукта **16** в спектре ЯМР ³¹P-{¹H} в бензоле (δ_p 86.0 м.д.) находится практически в той же области спектра, что и S-силилдитофосфонаты **9** и **10** (рисунок 16).

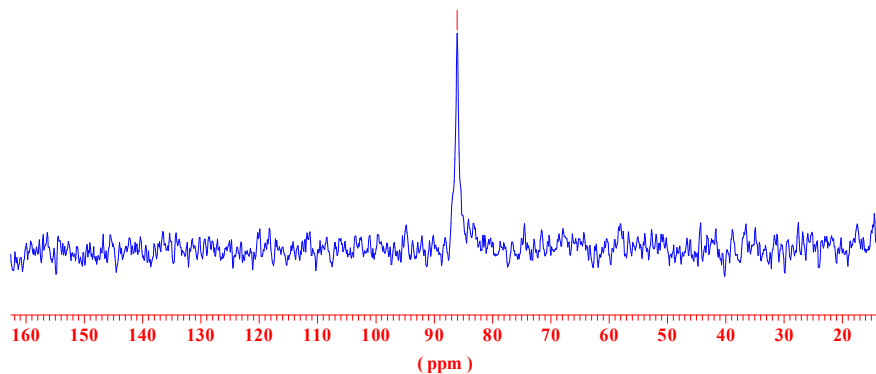
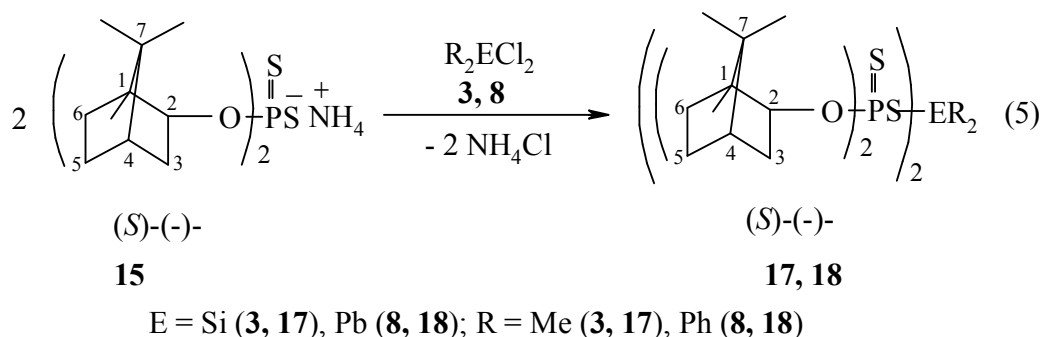


Рисунок 16. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ тетракис[S-(О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфато)]силана **16** в бензоле

ИК спектр соединения **16** содержит средние по интенсивности полосы поглощения при ν 675 и 539 см^{-1} валентных колебаний связей P=S и P–S, соответственно (рисунок 17). Продукт **16** образуется в виде смеси диастереомеров, что подтверждено данными спектра ЯМР ^1H (рисунок 18), в котором метиновые протоны (фрагмент POC^2H , $^3J_{\text{HH}}$ 5.1 Гц, $^3J_{\text{PH}}$ 11.4 Гц) проявляются в виде двух дублетов триплетов при δ 4.80 и 4.81 м.д.

При переходе от тетрахлорсилана к дихлоридам кремния и свинца в реакциях с дитиофосфатом аммония, полученным на основе (1*S*)-эндо-(–)-борнеола, можно ожидать образования соответствующих бисдитиофосфонатосиланов и плюмбанов. Действительно, в реакции аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(–)-дитиофосфорной кислоты **15** с диметилдихлорсиланом **3** (80 °С, 2 ч, бензол) получен кристаллический бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(–)-дитиофосфато)]диметилсилан **17** (реакция 5) [139].



Соединение **17** образуется в виде смеси диастереомеров, что подтверждено спектральными данными. Так, в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ в бензоле (рисунок 19) содержится уширенный сигнал при δ_{P} 86.3 м.д., в спектре ЯМР ^1H в CDCl_3 метильные протоны у атома кремния $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ проявляются в виде двух синглетов при δ 0.10 и 0.12 м.д. (рисунок 20). ИК спектр продукта **17** содержит полосу поглощения при ν 474 см^{-1} валентных колебаний связи P=S (рисунок 21).

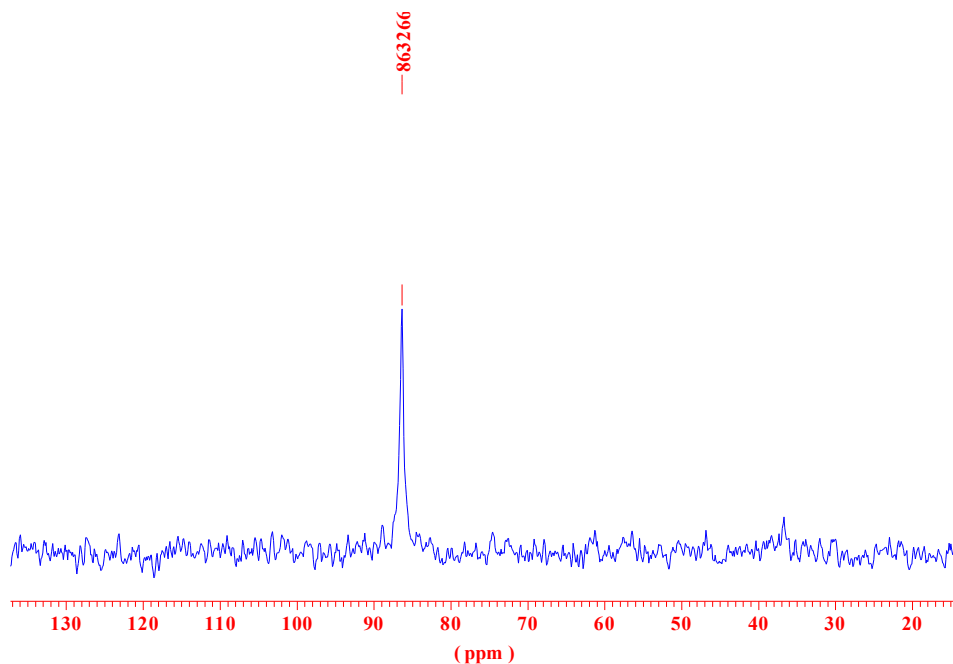


Рисунок 19. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфато)]диметилсилана **17** в бензоле

При замене диметилдихлорсилана **3** на дифенилдихлорплюмбан **8** в реакции с дитиофосфатом аммония **15** (80 °С, 2 ч, бензол) также происходит замещение обоих атомов хлора с образованием бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфато)]дифенилплюмбана **18** в виде кристаллического соединения (реакция 5). Сигнал соединения **18** в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ в бензоле (рисунок 22) существенно смещён в область низкого поля и проявляется при δ_{P} 98.5 м.д., как и в случае других плюмбиловых производных дитиокислот фосфора. ИК спектр продукта **18** в таблетке KBr (рисунок 23) содержит полосу поглощения средней интенсивности при ν 441 cm^{-1} асимметрических валентных колебаний связей в группе PbPh_2 . Полоса поглощения связи $\text{P}=\text{S}$ сдвинута в область низких частот (ν 642 cm^{-1}). Спектр ЯМР ^1H соединения **18** в CDCl_3 содержит мультиплеты при δ 7.33, 7.44, 7.60, 7.75 и 8.31 м.д. от фенильных протонов у атома свинца $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$.

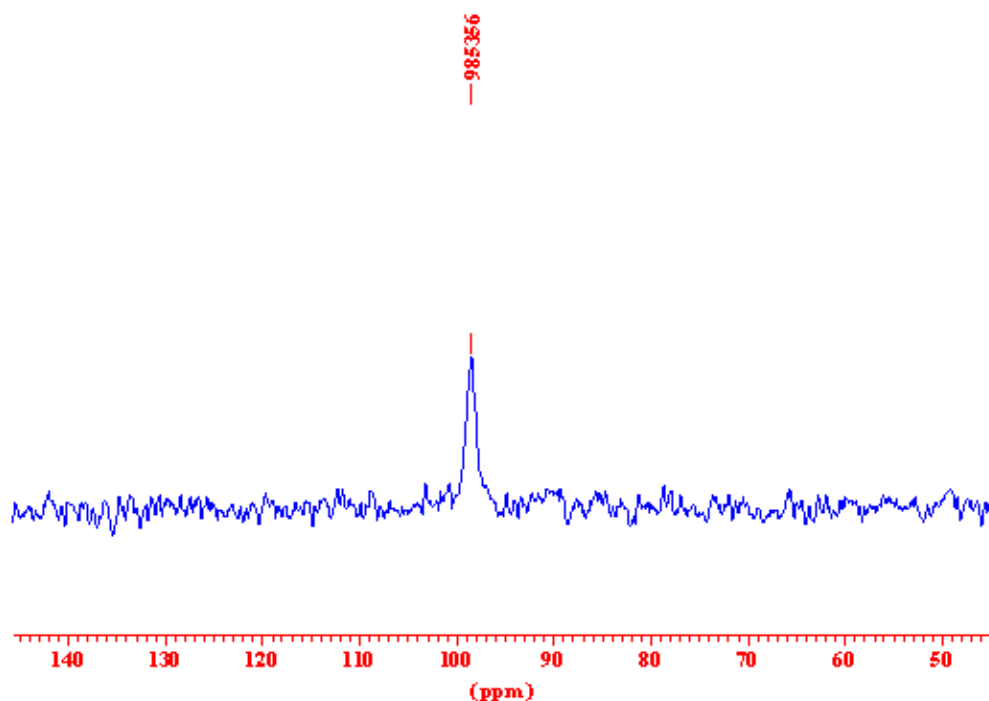
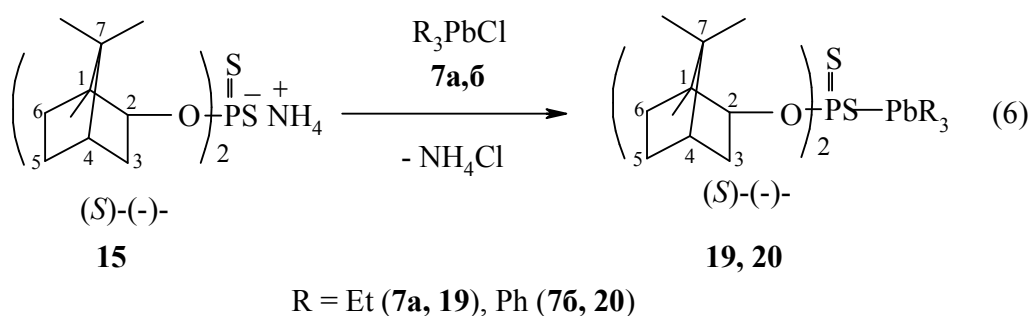


Рисунок 22. Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфато)]дифенилплумбана **18** в бензоле

В случае монохлорплумбанов в реакциях с дитиофосфатом аммония **15** можно ожидать образования S-плумбилдитиофосфатов. Это предположение было подтверждено проведением реакций аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорной кислоты **15** с триэтилхлорплумбаном **7a** и трифенилхлорплумбаном **7б** (80 °С, 2 ч, бензол, реакция 6), в которой синтезированы хиральные S-триэтилплумбил-О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфат **19** и S-трифенилплумбил-О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфат **20** [140].



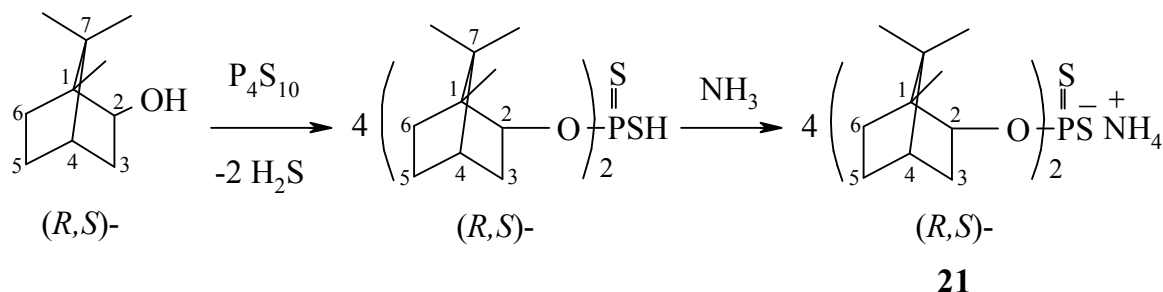
Сигналы соединений **19** и **20** в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ в бензоле находятся при δ_{P} 98.9 и 100.0, соответственно. В ИК спектрах продуктов **19** и **20** в таблетках KBr полосы поглощения связей $\text{P}=\text{S}$ расположены при ν 636 и 646 см^{-1} , соответственно (рисунок 24). При ν 468 см^{-1} имеется средняя по интенсивности полоса поглощения валентных колебаний связи $\text{Pb}-\text{C}$ соединения **19**. Полоса поглощения асимметрических валентных колебаний связей в группе PbPh_3 фиксируется при ν 439 см^{-1} . В спектре ЯМР ^1H продукта **19** в CDCl_3 при δ 1.81 м.д. находится триплет от метильных протонов этильных заместителей у атома свинца $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ ($^3J_{\text{HH}}$ 7.9 Гц). Метиленовые протоны группы $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ дают квартет при δ 2.21 м.д. ($^3J_{\text{HH}}$ 7.9 Гц). Фенильные протоны группы $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}$ продукта **20** проявляются в виде двух мультиплетов при δ 7.38-7.94 и 8.39 м.д. (рисунок 25). В спектре ЯМР $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ соединения **20** в CDCl_3 при δ 86.50 м.д. расположен дублет от атома углерода фрагмента $\text{HC}^{2,2'}-\text{O}-\text{P}$ ($^2J_{\text{PC}}$ 25.7 Гц) (рисунок 26). Пик m/z 736.5 в масс-спектре электрораспылительной ионизации продукта **19** (ацетон) отнесён к иону $[\text{M} + \text{H} + \text{K}]^+$ (рисунок 27). Продукт **20** в масс-спектре электрораспылительной ионизации в ацетоне даёт пик m/z 763.2, принадлежащий осколочному иону $[\text{M} - \text{Ph}]^+$.

Таким образом, дитиофосфорилирование хлоридов кремния и свинца аммониевыми солями дитиофосфорной кислоты на основе (1*S*)-эндо-(–)-борнеола является эффективным способом получения S-силил- и S-плюмбилдитиофосфатов, содержащих хиральные фрагменты.

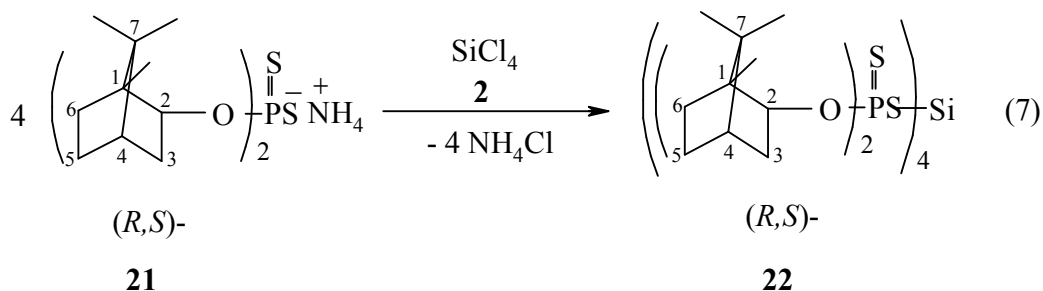
2.1.3 Дитиофосфорилирование хлоридов кремния и свинца аммониевыми солями дитиофосфорной кислоты на основе (1*S*,1*R*)-экзо-изоборнеола

В ряду бициклических монотерпенолов наиболее доступными являются рацематы, которые также могут быть введены в реакции дитиофосфорилирования. Среди них мы выбрали (1*S*,1*R*)-экзо-изоборнеол, исходя

из которого мы синтезировали аммониевую соль О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-дитиофосфорной кислоты **21**. Дитиофосфат аммония **21** в реакциях с хлоридами кремния и свинца может образовать силиловые и плумбиловые производные [138].

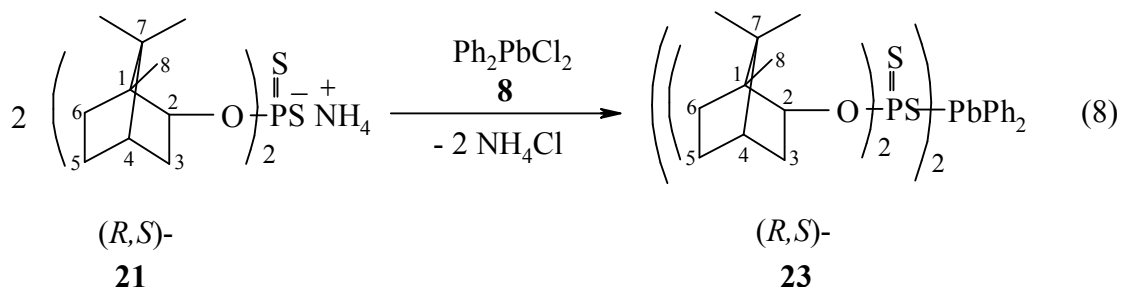


При взаимодействии дитиофосфата аммония **21** с тетрахлорсиланом **2** (80 °С, 2 ч, бензол) получен тетракис[S-(О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил} дитиофосфато)]силан **22** с выходом 92 % (реакция 7) [140].



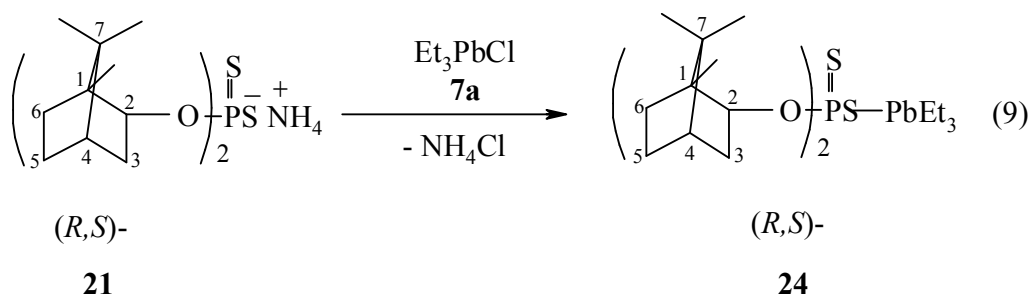
Сигнал соединения **22** в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ в бензоле (δ_{P} 83.2 м.д.) находится в области, характерной для других дитиофосфатов кремния [135]. В ИК спектре продукта **22** (рисунок 28) полосы поглощения валентных колебаний связи P=S и P-S расположены при ν 672 и 543 см^{-1} соответственно. Спектр ЯМР ^1H соединения **22** в CDCl_3 при δ 4.36 м.д. содержит мультиплет от протона группы HC^2OP (рисунок 29).

Реакция дитиофосфата аммония **21** с дифенилдихлорплюмбаном **8** при нагревании при 80 °С в течение 2 ч в бензоле приводит к образованию бис[S-(О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил} дитиофосфато)]дифенилплюмбана **23** в виде кристаллического вещества (реакция 8) [139, 141, 142].



В отличие от сигнала дитиофосфата силана **22** в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ в бензоле (δ_{P} 83.2 м.д.) химический сдвиг ядра атома фосфора соединения **23** смещён в область низкого поля (δ_{P} 97.7 м.д.). ИК спектр продукта **23** (рисунок 30) содержит слабую полосу поглощения при ν 449 см^{-1} от асимметрических валентных колебаний связи в группе PbPh_2 . Полоса поглощения валентных колебаний связи $\text{P}=\text{S}$ сдвинута в область низких частот (ν 638 см^{-1}). В спектре ЯМР ^1H соединения **23** в CDCl_3 метильные протоны C^8H_3 проявляются в виде двух синглетов при δ 0.81 и 0.85 м.д. Метильные протоны группы $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ дают четыре синглета при δ 0.93, 0.95, 1.05 и 1.08 м.д., что отражает образование продукта **23** в виде смеси изомеров.

Ряд рацемических дитиофосфатов свинца дополнен на примере продуктов реакции дитиофосфата аммония **21** с монохлоридами свинца. Кристаллический S-триэтилплюмбил-О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил} дитиофосфат **24** синтезирован при обработке дитиофосфата аммония **21** триэтилхлорплюмбаном **7a** в бензоле (80 °С, 2 ч, реакция 9) [139, 141, 142].



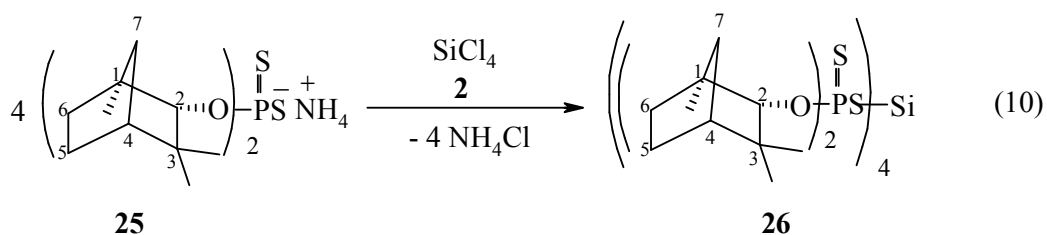
Сигнал в области низкого поля (δ_{P} 95.0 м.д.) наблюдается в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ в бензоле продукта **24**. Полоса поглощения валентных колебаний связи $\text{Pb}-\text{C}$ в ИК спектре соединения **24** находится при ν 484 см^{-1} (рисунок 31). При ν 629 см^{-1} расположена средняя по интенсивности полоса поглощения валентных

колебаний связи P=S. В спектре ЯМР ^1H при δ 1.65 и 1.72 м.д. расположены два триплета от метильных протонов триэтильных заместителей у атома свинца $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ ($^3J_{\text{HH}}$ 4.5 Гц). Метиленовые протоны этих же заместителей $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ проявляются в виде квартета при δ 2.33 м.д. ($^3J_{\text{HH}}$ 4.5 Гц).

Таким образом, дитиофосфаты аммония, полученные на основе такого рацемического терпенового спирта, как (1*S*,1*R*)-экзо-изоборнеол, являются доступными дитиофосфорилирующими агентами хлорсиланов и плюмбанов. Реакции (7-9) представляют собой препаративные способы получения силиловых и плюмбиловых производных рацемических дитиофосфатов.

2.1.4 Дитиофосфорилирование хлоридов кремния и свинца аммониевыми солями дитиофосфорной кислоты на основе (1*R*)-эндо-(+)-фенхилового спирта

В ряду бициклических монотерпеновых спиртов (1*R*)-эндо-(+)-фенхильный спирт был использован в нашей лаборатории для синтеза аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфорной кислоты **25** [138]. Нами синтезирован дитиофосфат аммония **25**, который с целью получения новых оптически активных S-силил- и S-плюмбидитиофосфатов мы ввели в реакции замещения с хлорсиланами и хлорплюмбанами. Так, нами установлено, что реакция дитиофосфата аммония **25** с тетрахлорсиланом **2** протекает при 80 °С в течение 2 ч в бензоле, приводя к образованию тетраakis[S-(О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфато)]силана **26** с выходом 90 % (реакция 10) [139, 141, 142].



Как и можно было ожидать химический сдвиг ядра атома фосфора соединения **26** в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ в бензоле (рисунок 32) находится в области более высокого поля (δ_{P} 87.4 м.д.) по сравнению с соответствующими дитиофосфатами свинца.

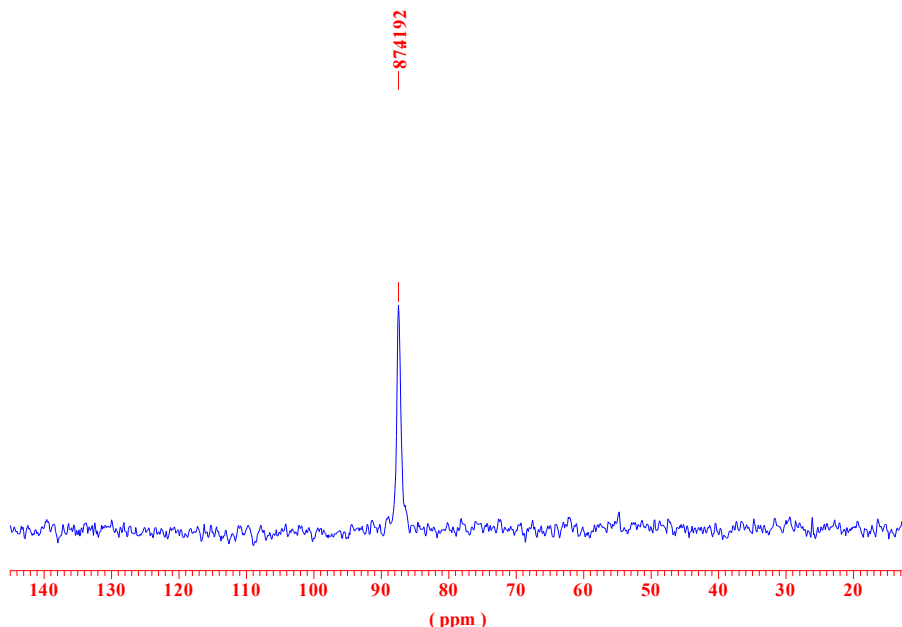
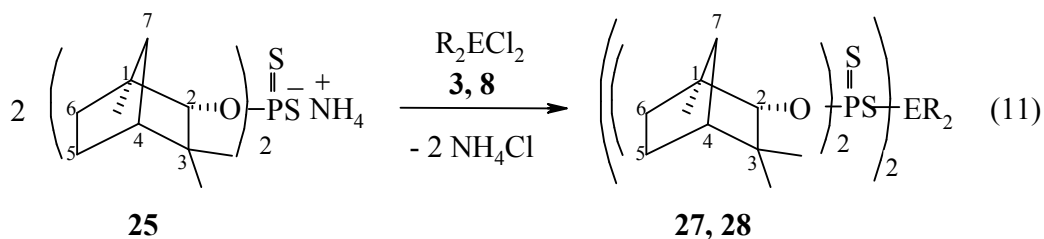


Рисунок 32. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ тетраakis[S-(О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфато)]силана **26** в бензоле

В спектре ЯМР ^1H соединения **26** в CDCl_3 (рисунок 33) при δ 4.26 и 4.27 м.д. имеются два дублета от метиновых протонов двух фенольных групп HC^2OP ($^3J_{\text{PH}}$ 15.6 Гц и $^3J_{\text{PH}}$ 15.2 Гц), что свидетельствует о сохранении связи $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ и образовании смеси диастереомеров продукта **26**.

В развитие этих исследований оптически активный дитиофосфат аммония **21** можно ввести в реакции с дихлоридами кремния и свинца. Установлено, что образование бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфато)]диметилсилана **27** и бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфато)]дифенилплюмбана **28** происходит при нагревании дитиофосфата аммония **21** с диметилдихлорсиланом **3** или дифенилдихлорплюмбаном **8**, соответственно, в бензоле (реакция 11) [139, 141, 142].



E = Si (**3**, **27**), Pb (**8**, **28**); R = Me (**3**, **27**), Ph (**8**, **28**)

S-Силиловый эфир **27** образуется в виде маслянистой жидкости, тогда как плюмбиловое производное **28** представляет собой кристаллическое вещество. В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ в бензоле химические сдвиги ядер атомов фосфора силилового и плюмбилового производных **27** и **28** расположены в различных областях поля (соединение **27**: δ_{P} 87.4 м.д., продукт **28**: δ_{P} 99.9 м.д., рисунок 34).

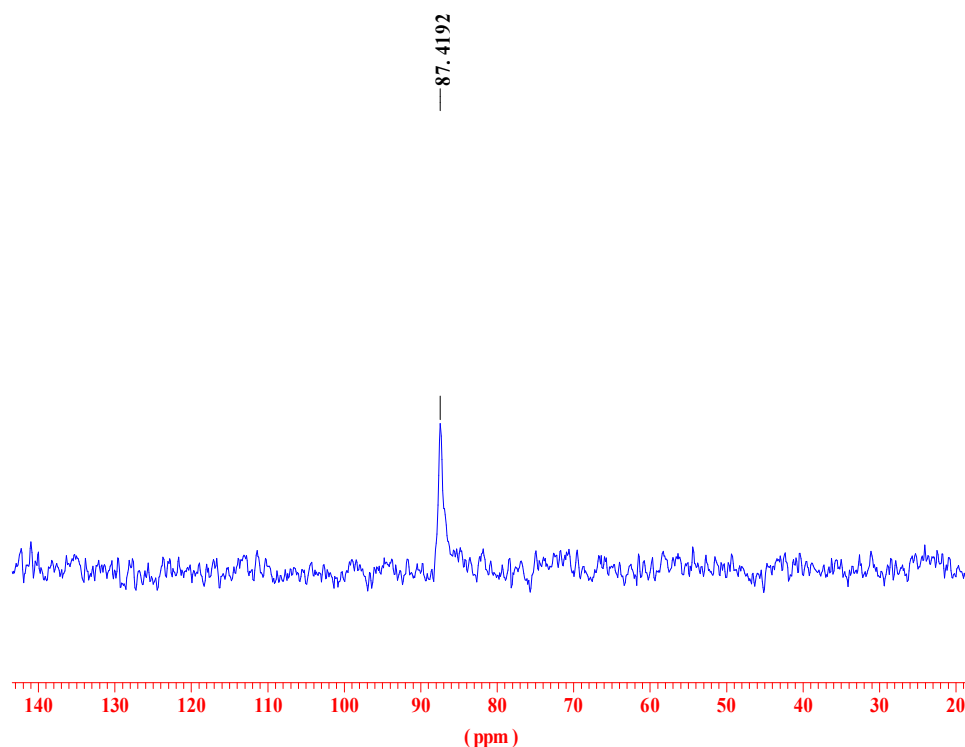
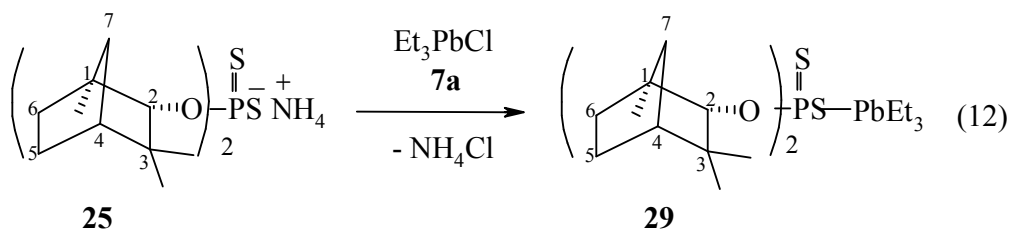


Рисунок 34. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфато)]диметилсилана **27** в бензоле

В спектрах ЯМР ^1H сигналы метинового протона группы HC^2OR проявляются в виде двух дублетов при δ 4.267 и 4.272 м.д. для силилового производного **27** ($^3J_{\text{PH}}$ 15.5 и $^3J_{\text{PH}}$ 15.6 Гц), при δ 4.24 и 4.27 м.д. для плюмбилового производного **28** ($^3J_{\text{PH}}$ 15.2 и $^3J_{\text{PH}}$ 14.6 Гц). Метильные протоны группы $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$

соединения **27** дают два синглета при δ 0.097 и 0.102 м.д. (рисунок 35). При δ 7.35-8.32 м.д. находится мультиплет от фенильных протонов группы $(C_6H_5)_2Pb$ плюмбилового производного **28**. В ИК спектрах полоса поглощения валентных колебаний связи $P=S$ плюмбилового производного **28** смещена в область низких частот (ν 650 cm^{-1}) относительно связи $P=S$ силилового эфира **27** (ν 675 cm^{-1} , рисунок 36).

Ряд плюмбиловых производных хиральных дитиокислот фосфора дополнен продуктом **29** реакции дитиофосфата аммония **25** с триэтилхлорплюмбаном **7a** (реакция 12) [139, 141, 142].

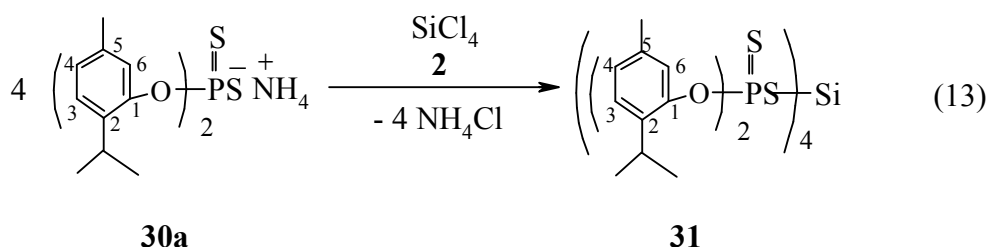


S-Триэтилплюмбил-(О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфат **29** имеет сигнал в спектре ЯМР $^{31}P-\{^1H\}$ в бензоле при δ_r 98.5 м.д. В ИК спектре полоса поглощения валентных колебаний связи $Pb-S$ находится при ν 461 cm^{-1} . В спектре ЯМР 1H триплет при δ 1.82 м.д. и квартет при δ 2.22 м.д. принадлежат соответственно метильным и метиленовым протонам этильных групп у атома свинца $(CH_3CH_2)_3Pb$ ($^3J_{HH}$ 7.9 Гц). Метиновые протоны группы $\underline{HC}^2OP$ дают два дублета при δ 4.189 и 4.185 м.д. ($^3J_{PH}$ 15.9 Гц).

Таким образом, (1*R*)-эндо-(+)-фенхильный спирт, так же как и (*S*)-(-)-ментол, (*R*)-(+)-ментол, (*R,S*)-ментол, (1*S*)-эндо-(-)-борнеол, служат доступными источниками хиральности при дитиофосфорилировании сульфидами фосфора с образованием оптически активных дитиокислот фосфора, перспективных для синтеза S-силиловых и S-плюмбиловых производных.

2.1.5 Дитиофосфорилирование и дитиофосфонирование хлоридов кремния и свинца аммониевыми солями дитиофосфорной кислоты на основе тимола

Среди терпеноидов можно отметить тимол как один из наиболее доступных ароматических монотерпеновых спиртов. Недавно в нашей лаборатории на основе реакции тимола с тетрафосфордекасульфидом в бензоле (50 °С, 2 ч) синтезирована О,О-ди(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорная кислота, превращённая в соответствующую аммониевую соль при обработке аммиаком [128, 130]. Мы ожидали, что присутствие в одной молекуле дитиофосфатных фрагментов с фармакофорными тимольными заместителями и элементоорганических группировок может привести возрастанию антимикробной активности. С этой целью мы синтезировали аммониевую соль О,О-ди(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорной кислоты **30a** (δ_r 105.8 м.д.) в соответствии с [128] и ввели её во взаимодействие с тетрахлорсиланом **2** при нагревании в бензоле течение 2 часов при 80 °С (реакция 13) [143].



В реакции (13) образуется тетракис[О,О-ди(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфато]силан **31** в виде твёрдого вещества с выходом 98 %. Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ соединения **31** в бензоле содержит сигнал при δ_r 76.4 м.д. (рисунок 37). Этот химический сдвиг находится практически в той же области, что и исходная О,О-ди(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорная кислота (δ_r 76.5 м.д.) [128]. Этот факт согласуется с монодентантной координацией дитиофосфорильного лиганда с атомом кремния [1].

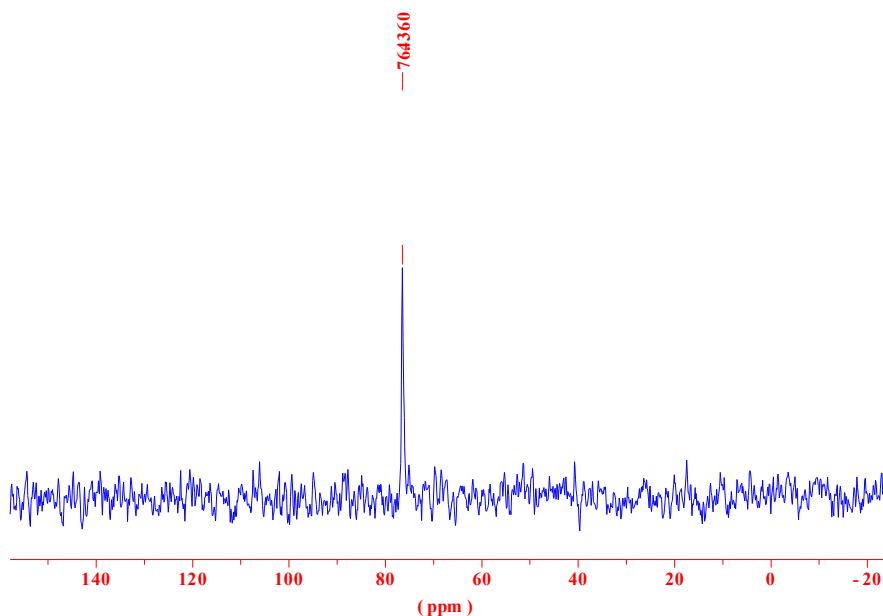
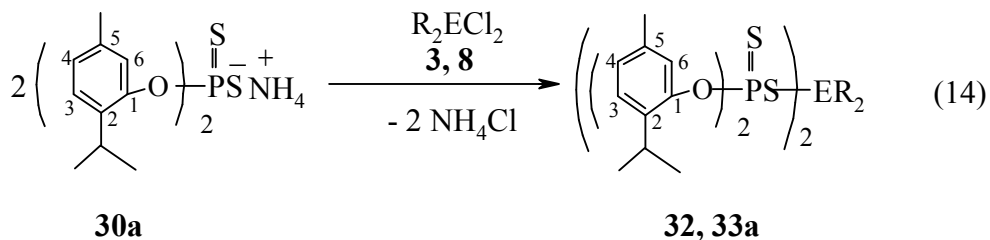


Рисунок 37. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ тетраakis[О,О-ди(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфато]силана **31** в бензоле

В ИК спектре соединения **31** средняя по интенсивности полоса поглощения при ν 672 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи $\text{P}=\text{S}$. При ν 1620, 1582, 1507 и 1460 см^{-1} находятся полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{C}\equiv\text{C}$, Ar . Спектр ЯМР ^1H продукта **31** в CDCl_3 (рисунок 38) содержит интенсивный дублет при δ 1.27 м.д от протонов двух геминальных метильных групп *изо*-пропильной группы $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ($^3J_{\text{HH}}$ 6.6 Гц). Протоны метильного заместителя дают синглет при δ 2.30 м.д. Септет при δ 3.19 м.д. относится к метиновому протону *изо*-пропильного заместителя $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ($^3J_{\text{HH}}$ 6.6 Гц).

Мы расширили ряд дитиофосфатов кремния, содержащих тимольные группы, путем проведения реакции диметилдихлорсилана **4** с дитиофосфатом аммония **30a** в мольном соотношении 1:2 при кипячении в бензоле в течение 2 ч (реакция 14). Продукт реакции бис[О,О-ди(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфато]диметилсилан **32** получен с выходом 77 %. В аналогичную реакцию могут быть вовлечены и дихлориды свинца. Установлено, что дифенилдихлорплюмбан **8** реагирует с дитиофосфатом аммония **30a** в мольном соотношении 1:2 (бензол, 80 °С, 2 ч) с образованием бис[О,О-ди(2-*изо*-пропил-5-

метилфен-1-ил)дитиофосфато]дифенилплюмбана **33a** с выходом 72 % в виде кристаллического вещества (реакция 14) [143-146].



E = Si (**3**, **32**), Pb (**8**, **33a**); R = Me (**3**, **32**), Ph (**8**, **33a**)

Химический сдвиг ядра атома фосфора силилового производного **32** в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ в бензоле (δ_{P} 76.5 м.д., рисунок 39) находится в той же области, как и сигналы других S-силилдитиофосфатов.

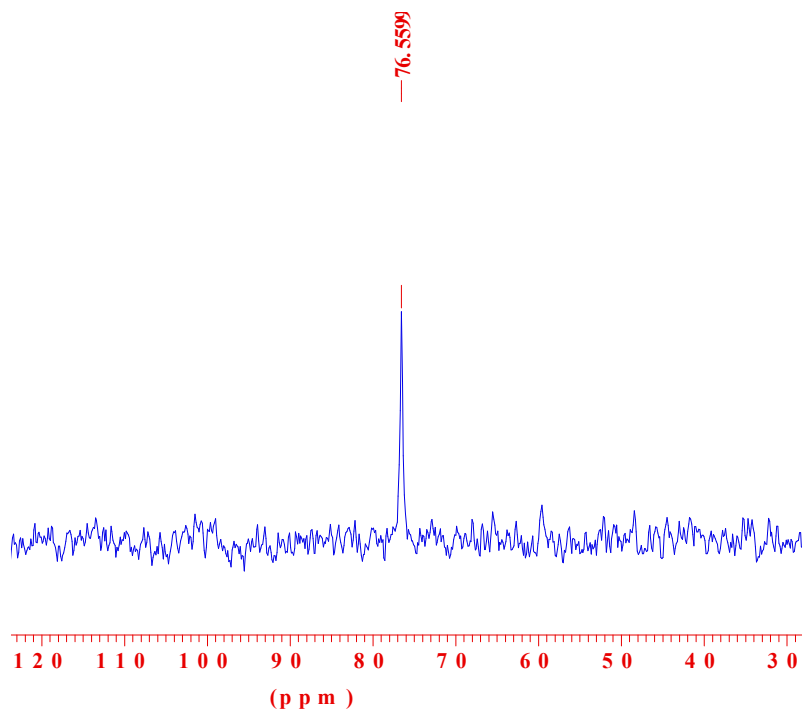


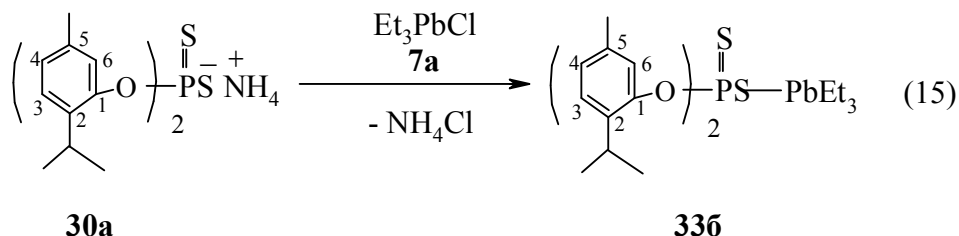
Рисунок 39. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ бис[О,О-ди(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфато]диметилсилана **32** в бензоле

В ИК спектре продукта **32** (рисунок 40) отсутствует полоса поглощения аммониевой группы исходного дитиофосфата аммония **30a**, что говорит о полном протекании реакции замещения. В спектре ЯМР ^1H соединения **32** в CDCl_3 (рисунок 41) метильные протоны у атома кремния $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ проявляются в виде синглетного сигнала при δ 0.14 м.д. Дублет при δ 1.28 м.д. относится к метильным

протонам группы $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ($^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц). Протоны ароматического заместителя проявляются в виде синглета при δ 6.60 м.д. (C_6H^6), дублета при δ 6.76 м.д. (C_6H^4 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц) и дублета при δ 7.11 м.д. (C_6H^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц).

S-Плюмбилдитиофосфат **33a** в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ в бензоле имеет сигнал в области более низкого поля (δ_{P} 92.7 м.д.). Эти спектральные данные свидетельствуют о бидентантной координации атома свинца с двумя дитиофосфорильными группами аналогично литературным данным [1]. В ИК спектре плюмбилового производного **33a** в низкочастотной области спектра при ν 493 и 448 см^{-1} находятся две средние по интенсивности полосы поглощения, отнесённые к асимметрическим валентным колебаниям группы PbPh_2 . К сигналам протонов тимольного фрагмента присоединяется мультиплет двух фенильных протонов у атома свинца $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$ в области δ 6.97-8.08 м.д.

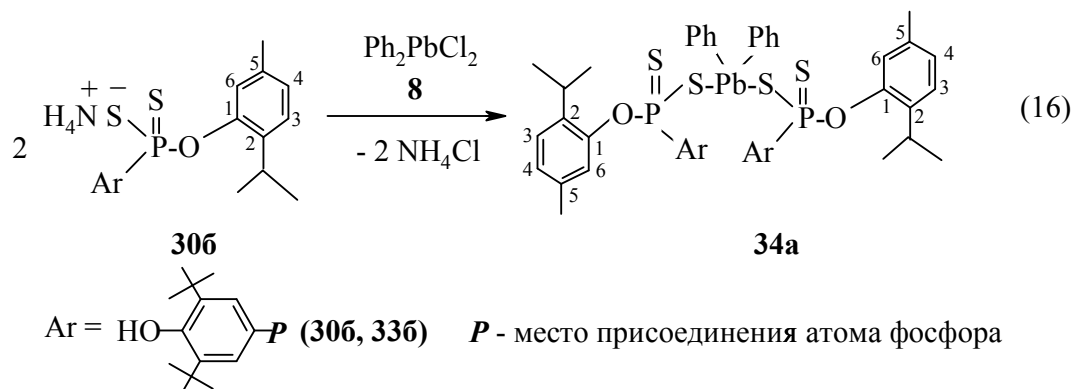
В ряду монохлорплюмбанов в реакцию с дитиофосфатом аммония **30a** мы ввели триэтилхлорплюмбан **7a** (бензол, 80 °С, 2 ч) и получили S-триэтилплюмбил-(О,О-ди(2-изопропил-5-метилфенил)дитиофосфат **33b** с выходом 78 % (реакция 15) [144].



Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ соединения **33b** в бензоле содержит сигнал при δ_{P} 95.0 м.д. В ИК спектре продукта при ν 493 см^{-1} имеется слабая полоса поглощения, отнесённая к валентным колебаниям связи $\text{Pb}-\text{C}$. Метильные и метиленовые протоны этильных заместителей у атома свинца $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ соединения **33b** в спектре ЯМР ^1H в CDCl_3 дают соответственно триплет и квартет при δ 1.79 и 2.22 м.д. ($^3J_{\text{HH}}$ 7.7 Гц).

Реакции дитиофосфорилирования хлорплюмбанов мы распространили на аммониевые соли дитиофосфоновых кислот, полученных на основе тимола. Аммониевую соль О-(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гид-

роксифенилдитиофосфоновой кислоты **306** мы синтезировали в соответствии с методом [143] и ввели его во взаимодействие с дифенилдихлорплюмбаном **8** (80 °С, 2 ч, бензол) с образованием кристаллического бис[S-O-(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато]дифенилплюмбана **34a** с выходом 82 % (реакция 16) [143].



Сигнал соединения **34a** в спектре ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ в бензоле находится в низкой области поля (δ_{P} 100.4 м.д., рисунок 42).

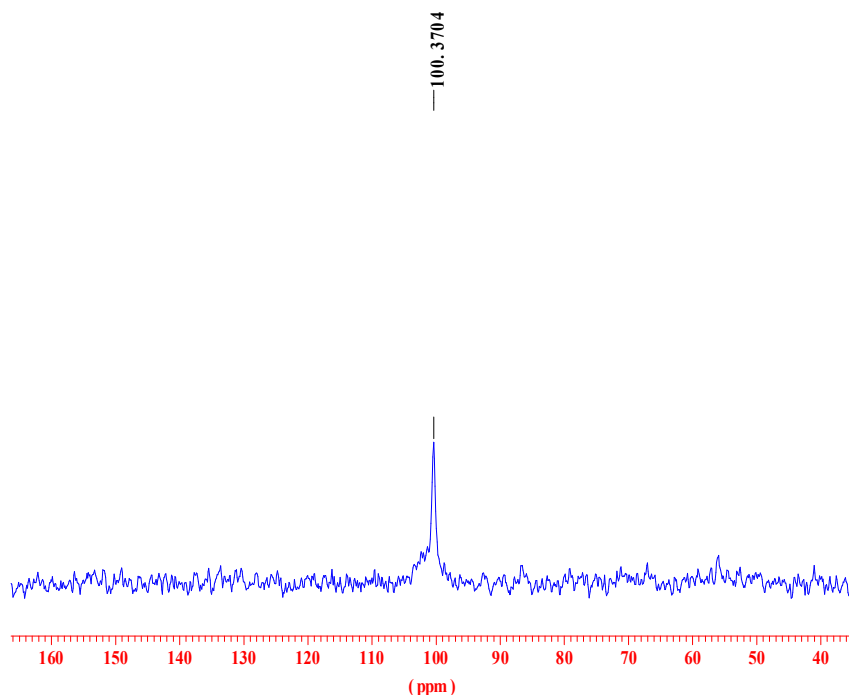
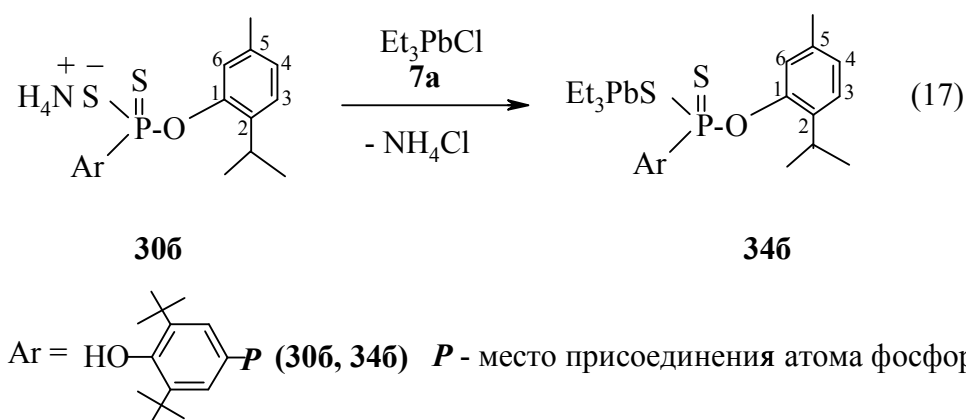


Рисунок 42. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ бис[S-O-(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато]дифенилплюмбана **34a** в бензоле

В ИК спектре продукта **34a** полоса поглощения валентных колебаний связи P=S (ν 610 см^{-1}) смещена в область низких частот. Асимметрические валентные колебания связей в группе PbPh_2 проявляются виде средней по интенсивности полосы поглощения при ν 444 см^{-1} . Спектр ЯМР ^1H соединения **34a** в CDCl_3 содержит мультиплеты с центрами при δ 7.31, 7.42 и 7.52 м.д. от фенильных протонов группы $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$. Дублет при δ 7.82 м.д. относится к фенильным протонам арильных заместителей у атома фосфора $\text{C}_6\text{H}_2^{2,6'}\text{-P}$ ($^3J_{\text{PH}}$ 11.1 Гц).

S-Плюмбиловое производное дитиофосфоновой кислоты на основе тимола может быть синтезировано и при использовании триэтилхлорплюмбана. Действительно, реакция дитиофосфоната аммония **306** с триэтилхлорплюмбаном **7a** протекает при нагревании при 80 °C в течение 2 ч в бензоле с образованием S-триэтилплюмбил-О-(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоната **346** в виде кристаллического соединения с выходом 79 % (реакция 17).



Сигнал соединения **346** в спектре ЯМР ^{31}P (δ_{P} 100.2 м.д., рисунок 43) в бензоле существенно сдвинут в область слабого поля относительно химического сдвига исходной О-(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты (δ_{P} 86.0 м.д.) [128]. Спектр ЯМР ^1H продукта **346** в CDCl_3 содержит триплет и квартет при δ 1.80 и 2.21 м.д., принадлежащие соответственно метильным и метиленовым протонам этильных заместителей $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ и $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ ($^3J_{\text{HH}}$ 7.9 Гц). В ИК спектре соединения **346** средняя по интенсивности полоса поглощения при ν 460 см^{-1} относится к валентным

колебания связи Pb-C. Валентным колебания связей P=S и P-S соответствуют полосы поглощения при ν 611 и 568 см^{-1} . Отметим, что полоса поглощения связи P=S плюмбилового производного **346** смещена в область низких частот по сравнению с исходной О-(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислотой (ν P=S 662 см^{-1}) [128]. Эти данные свидетельствуют о бидентатной координации дитиофосфорильного фрагмента с атомом свинца аналогично [3].

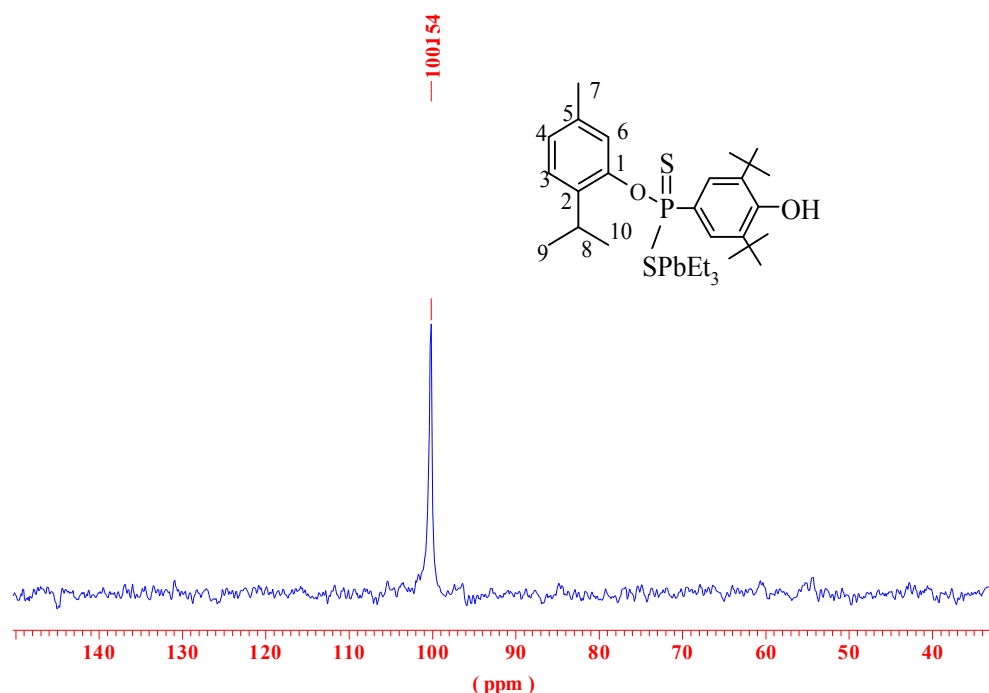
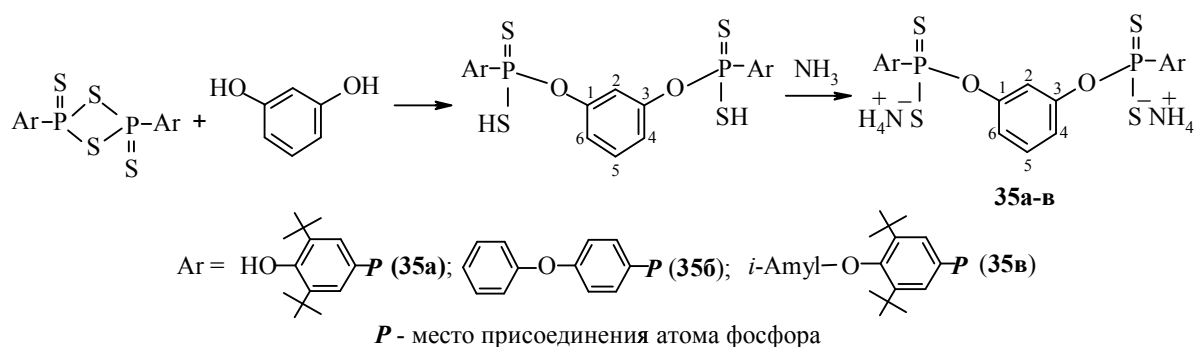


Рисунок 43. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ S-триэтилплюмбил-О-(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоната **346** в бензоле

Таким образом, в результате проведённых исследований синтезированы новые S-силиловые и S-плюмбиловые производные дитиофосфорной кислоты из такого природного ароматического терпенола, как тимол. S-Элементоорганические производные дитиокислот фосфора могут быть получены не только на основе дитиофосфорилирования терпеновых спиртов в качестве природного сырья, но и синтетических двухатомных спиртов и фенолов.

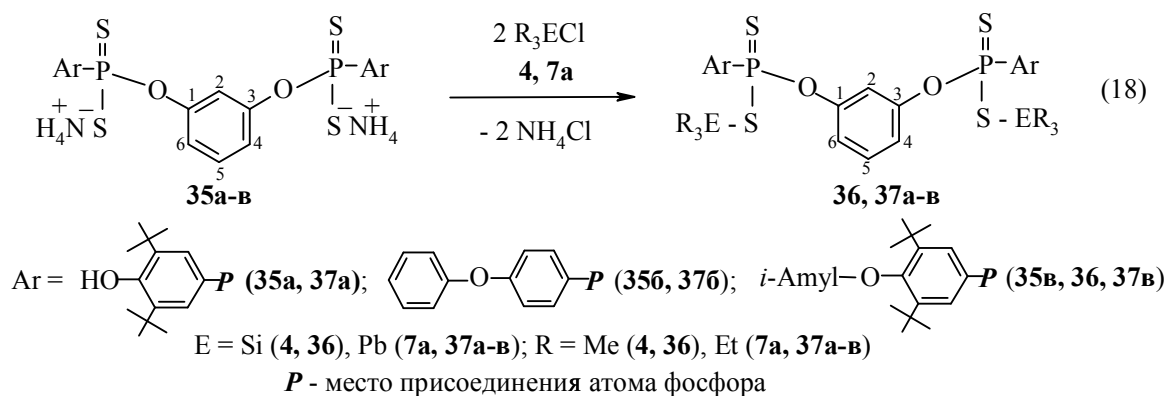
2.2 Дитиофосфонирование хлоридов кремния и свинца диаммониевыми солями бисдитиофосфоновых кислот на основе резорцина и его диэтоксилированного производного

Перспективным направлением создания новых структур в ряду S-элементоорганических производных дитиокислот фосфора является, на наш взгляд, введение бисдитиофосфоновых кислот в виде их солей во взаимодействие с хлоридами элементов 14-ой группы. Особенностью строения бисдитиофосфоновых кислот является наличие двух терминальных групп S=P-SH, которые могут быть функционализированы с образованием, в зависимости от их строения и условий реакции, открытоцепных или циклических структур. В ряду бисдитиофосфоновых кислот одними из наиболее доступных являются производные, полученные недавно в нашей лаборатории на основе реакций 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с резорцином в мягких условиях [147-149]. Нами синтезированы бисдитиофосфоновые кислоты по методу [147-149]. Эти кислоты превращены в соответствующие диаммониевые соли **35а-в**.



До нашей работы бисдитиофосфоновые кислоты в виде их солей в реакции замещения с хлоридами элементов 14-ой группы ранее не вводились. Поскольку диаммониевые соли бисдитиофосфоновых кислот **35а-в** содержат два фрагмента PS₂⁺NH₄⁻ реакции с монохлорсиланами могут остановиться на стадии образования моносилилированных эфиров или протекать до получения дисилилированных производных. Нельзя исключать также и возможность образования трудноразделимой смеси моно- и дисилилированных эфиров бисдитиофосфоновых кислот.

Можно предположить, что продукты аналогичного строения могут образоваться в реакциях дитиофосфорилирования монохлорплюмбанов. Установлено, что оптимальными условиями для синтеза дитиофосфорилированного производного в реакции диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{[4-(3-метилбутилокси)]фенилдитиофосфоновой} кислоты **35в** с триметилхлорсиланом **3** является нагревание реагентов в мольном соотношении 1:2 при 80 °С в течение 2 ч в бензоле (реакция 18) [150, 151].



Спектр ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ продукта бис(S-триметилсилил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{[4-(3-метилбутилокси)]фенил} дитиофосфоната **36** в бензоле содержит два сигнала при $\delta_{\text{р}}$ 86.53 и 86.90 м.д. в соотношении 1:1, что обусловлено образованием смеси диастереомеров (рисунок 44).

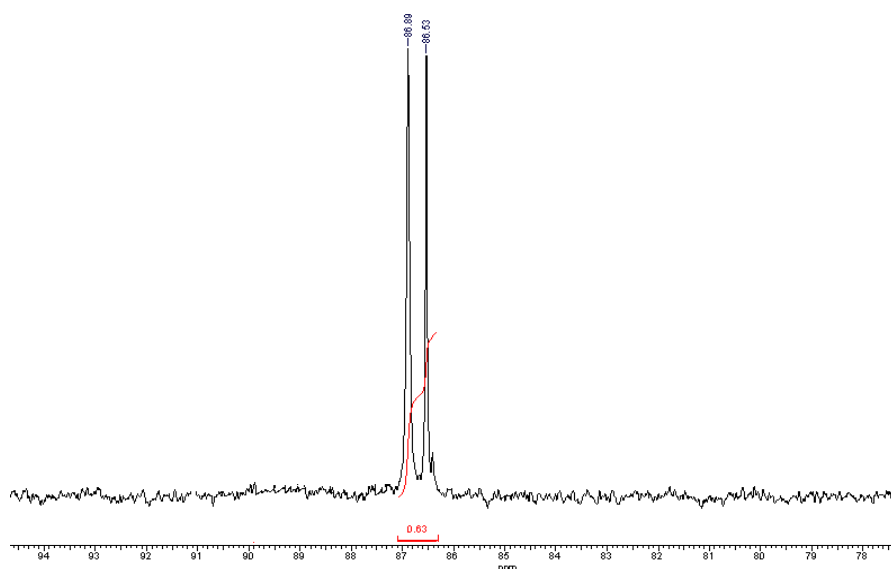


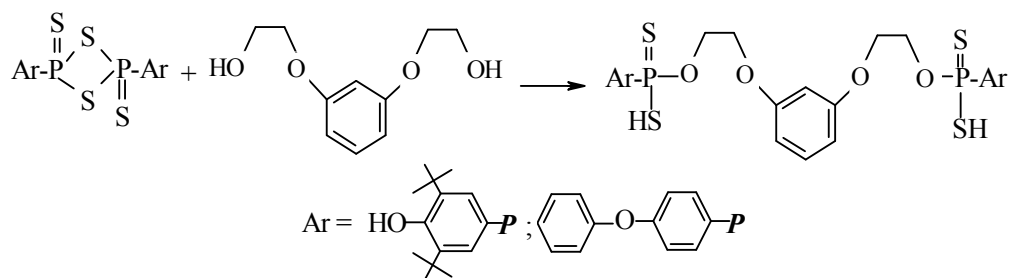
Рисунок 44. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ бис(S-триметилсилил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{[4-(3-метилбутилокси)]фенил} дитиофосфоната **36** в бензоле

В ИК спектре соединения **36** при ν 1257 см^{-1} содержится сильная полоса поглощения симметрических деформационных колебаний связи CH_3 у атома кремния. В спектре ЯМР ^1H продукта **36** в CDCl_3 (рисунок 45) при δ 0.09 м.д. имеется уширенный сигнал от метильных протонов у атома кремния $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$.

При замене триметилхлорсилана на триэтилхлорплюмбан **7a** в реакции с бисдитиофосфонатами аммония **35a-в** (80 °C, 2 ч, бензол) выделены бис(S-триэтилплюмбил)-O,O'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)дитиофосфонат] **37a**, бис(S-триэтилплюмбил)-O,O'-(бензол-1,3-диил)-1,3-[бис(4-феноксифенил)дитиофосфонат] **37б**, бис(S-триэтилплюмбил)-O,O'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{[4-(3-метилбутилокси)фенил]дитиофосфонат} **37в** (реакция 18) с химическими сдвигами ядер атомов фосфора при δ_{P} 101.27, 99.59 и 103.6 м.д. соответственно. Соединения **37a-в** образуются в виде кристаллических веществ. В ИК спектрах продуктов **37a-в** полоса поглощения валентных колебаний связи Pb–C находится при ν 457, 480 и 471 см^{-1} соответственно. Триплет метильных протонов этильных групп у атомов свинца $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ продукта **37б** расположен при δ 1.81 м.д. ($^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), тогда как в соединении **37в** соответствующий триплет смещен в сильное поле (δ 1.14 м.д., $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц). Метиленовые протоны этих же заместителей $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ соединения **37б** дают квартет при δ 2.21 м.д. ($^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), в то время как соответствующий квартет от продукта **37в** сдвинут в сторону высокого поля (δ 1.78 м.д., $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц). В масс-спектре электрораспылительной ионизации соединения **37a** (ацетон) содержится пик m/z 1363.7, отнесённый к иону $[\text{M} + 3\text{H} + \text{Na} + \text{K}]^+$ (рисунок 46).

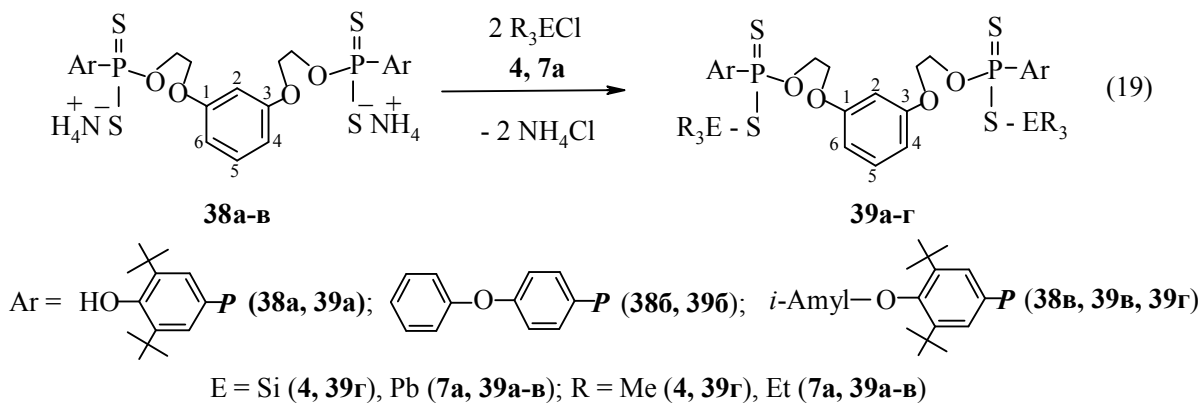
С целью увеличения структурных вариаций бисарилдитиофосфоновых кислот, перспективных в качестве предшественников для синтеза диэлементоорганических производных, мы обратились к O,O'-бензол-1,3-бис[этокси-2-(арилдитиофосфоновым)] кислотам, которые были недавно получены в нашей лаборатории на основе реакции 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с диэтоксилированным производным резорцина, а именно 1,3-бис(2-гидроксиэтокси)бензолом [148]. В соответствии с методом [148] мы получили

бисдитиофосфоновые кислоты, превращённые в соответствующие диаммониевые соли **38а-в**.



P - место присоединения атома фосфора

Полученные диаммониевые соли бисдитиофосфоновых кислот **38а-в** мы ввели в реакции с триэтилхлорплюмбаном **7а** и триметилхлорсиланом **4** (условия реакции: 80 °С, 2 ч, бензол) и получили бис(S-триэтилплюмбил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис[этокси-2-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонат] **39а**, бис(S-триэтилплюмбил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис[этокси-2-(4-феноксифенилдитиофосфонат] **39б**, бис(S-триэтилплюмбил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{этокси-2-[4-(3-метилбутилокси)фенилдитиофосфонат] **39в** и бис{(S-триметилсилил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бисэтокси-2-[4-(3-метилбутилокси)-фенил]дитиофосфонат} **39г** (реакция 19) [150, 151].



P - место присоединения атома фосфора

Сигналы ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ в бензоле диплюмбиловых производных **39а** (δ_{P} 100.0 м.д.), **39б** (δ_{P} 99.2 м.д.), **39в** (δ_{P} 100.5 м.д.) находятся в низком поле относительно сигнала дисилилового эфира **39г** (δ_{P} 88.4 м.д.). В ИК спектрах свинецсодержащих соединений **39а-в** полоса поглощения валентных колебаний связи $\text{Pb}-\text{C}$ находится в области ν 406-458 см^{-1} . ИК спектр кремнийсодержащего

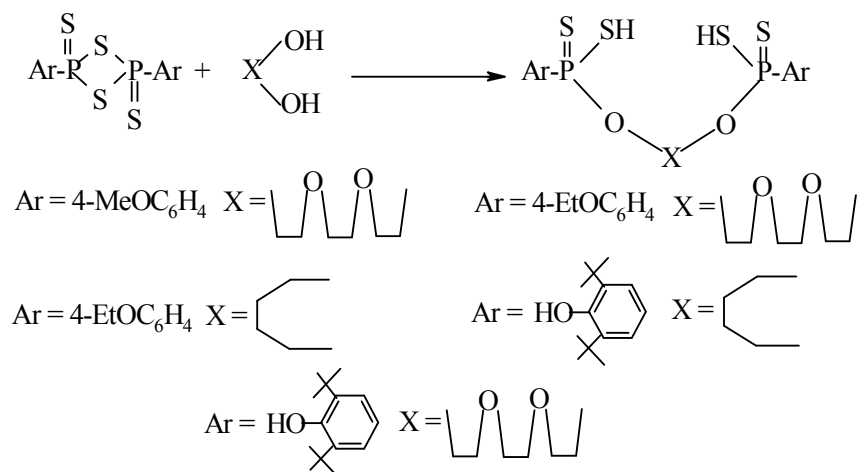
производного **39г** содержит сильную полосу поглощения симметрических деформационных колебаний связи $\text{CH}_3(\text{Si})$ у атома кремния при δ 1258 cm^{-1} (рисунок 47). При сравнении спектров ЯМР ^1H диплюмбилового производного **39в** (рисунок 48) и дисилилового эфира **39г** (рисунок 49), полученных на основе *изо*-амилфенилового эфира, можно отметить, что в спектре кремнийсодержащего эфира **39г** имеется интенсивный синглет при δ 0.31 м.д. от метильных протонов у атома кремния $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, в то время, как свинецсодержащее производное **39в** даёт триплет и квартет при 1.79 и 2.19 м.д. от метильных $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ и метиленовых протонов $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ этильных групп у атома свинца. В масс-спектре MALDI TOF (матрица - *n*-нитроанилин, ацетон) соединения **39г** имеется пик m/z 857.7 молекулярного иона $[\text{M}]^+$ (рисунок 50).

Таким образом, нами впервые синтезированы S,S-дисилиловые и S,S-диплюмбиловые производные бисдитиофосфоновых кислот на основе резорцина и его диэтоксилированного производного. Полученные дисилиловые производные, содержащие две лабильные связи S-Si, могут быть использованы в качестве полупродуктов в реакциях замещения и присоединения по кратным связям C=O и C=N с целью получения новых фосфорсерорганических соединений с потенциальной биологической активностью, что может составить предмет отдельного научного исследования. Диплюмбиловые производные могут иметь значение в качестве антимикробных препаратов.

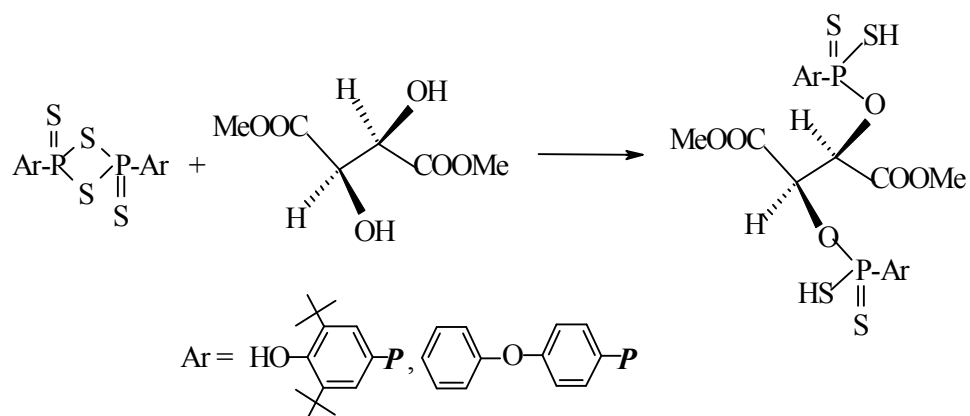
2.3 Дитиофосфонирование хлоридов кремния, германия, олова и свинца диаммониевыми солями бисдитиофосфоновых кислот на основе диметилтартрата и триэтиленгликоля

Ряд дисилиловых производных бисдитиофосфоновых кислот и им подобных соединений может быть существенно расширен при вовлечении в реакции с хлоридами элементов 14-ой группы бисдитиофосфоновых кислот, полученных на основе алифатических гликолей, в том числе природного

происхождения. Бисметилдитиофосфоновые кислоты с алкиленовыми фрагментами между двумя дитиофосфорильными группами получают в реакциях 2,4-диметил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с гликолями [152]. Недавно в нашей лаборатории синтезированы бисарилдитиофосфоновые кислоты в реакциях 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с бутандиолом-1,4 и триэтиленгликолем в бензоле при 50-60 °С в течение 1-2 ч [153].

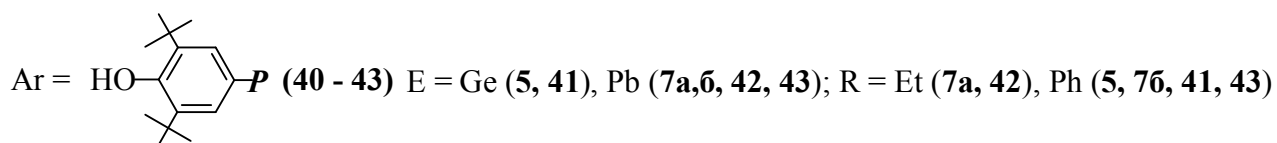
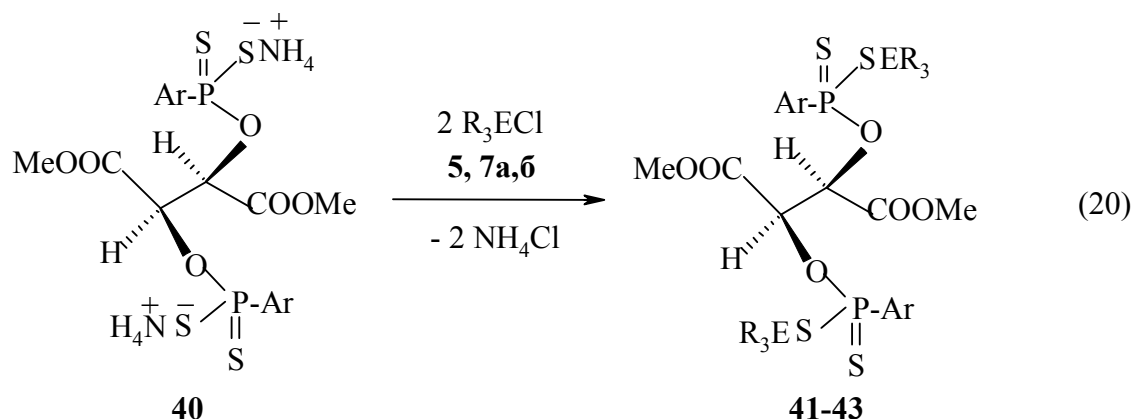


В развитие этих исследований можно получить *S,S*-диэлементоорганические производные бисдитиофосфоновых кислот с хиральными центрами в алкиленоксильном мостике между двумя атомами фосфора. Эти соединения могут быть перспективны в качестве биологически активных препаратов избирательного действия (например, бактерицидов). Бисарилдитиофосфоновые кислоты с асимметрическими центрами недавно синтезированы в нашей лаборатории в реакциях 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с таким оптически активным природным диолом, как (2*S*,3*S*)-(+)-диметилтарtrat [131, 154].



P - место присоединения атома фосфора

O,O'-[Бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновая) кислота синтезирована нами по методу [154]. Полученную оптически активную кислоту мы превратили в диаммониевую соль **40** ($[\alpha]^{22}_D +45.5^\circ$, c 0.9, C_6H_6 ; δ_P 115.2 м.д.). Диаммониевую соль **40** мы ввели во взаимодействие с трифенилхлоргерманом **5**, триэтилхлорплюмбаном **7a** и трифенилхлорплюмбаном **56** (80 °C, 2 ч, бензол, реакция 20) [154].



P - место присоединения атома фосфора

В реакции (20) выделены кристаллические оптически активные O,O'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-S-трифенилгермилдитиофосфонат) **41** ($[\alpha]^{20}_D -0.9^\circ$, c 1.3, C_6H_6), O,O'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-S-триэтилплюмбилдитиофосфонат) **42** ($[\alpha]^{20}_D +3^\circ$, c 0.2, C_6H_6) и O,O'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-S-трифенилплюмбилдитиофосфонат) **43** с выходами 83-93 %. В спектре ЯМР ^{31}P - $\{^1H\}$ в бензоле сигнал дигерманиевого производного **41** (δ_P 84.7 м.д.) находится в более высоком поле относительно сигналов диплюмбиловых производных **42** и **43** (соответственно δ_P 106.4 и 105.4 м.д., рисунок 51).

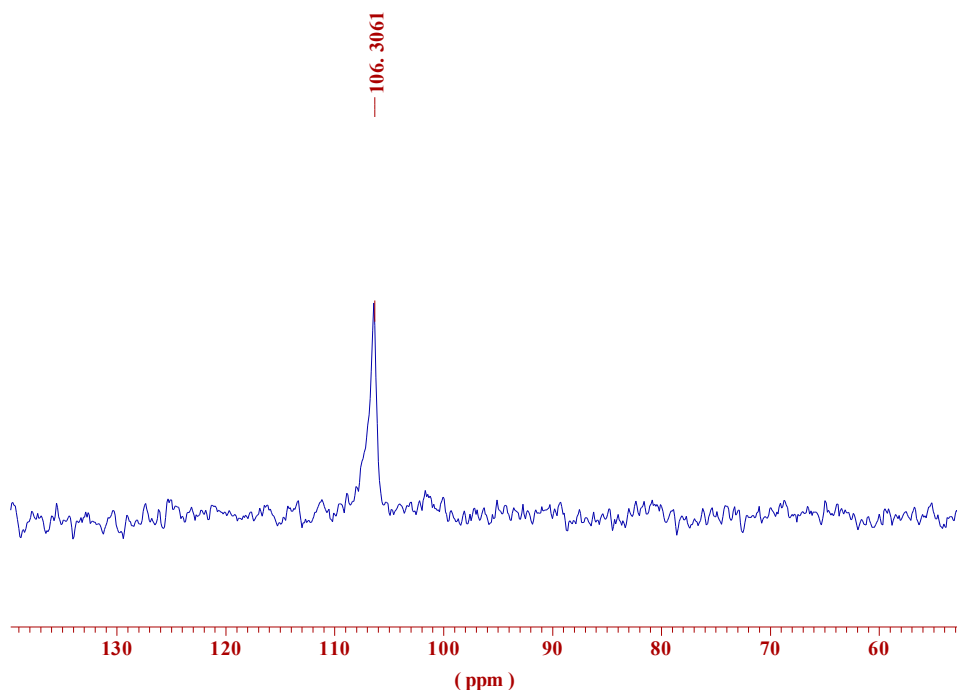
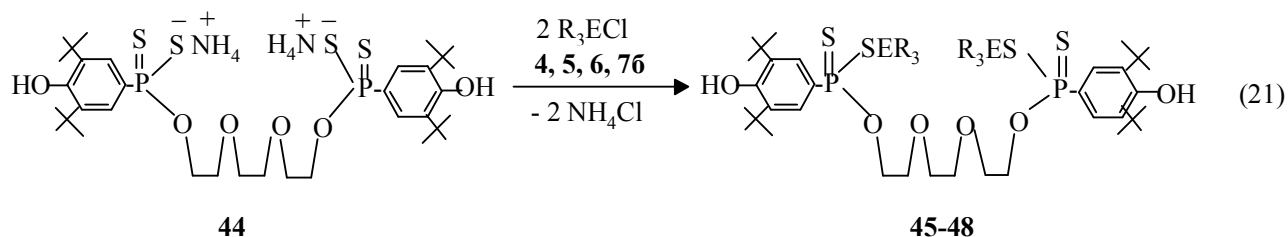


Рисунок 51. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ O,O'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-S-триэтилплюмбилдитиофоната) **42** в бензоле

В ИК спектр дигерманиевого производного **41** содержит среднюю по интенсивности полосу поглощения при ν 463 см^{-1} , принадлежащий асимметрическим валентным колебаниям связей в группе GePh_3 . При ν 439-440 см^{-1} находятся полосы поглощения валентных колебания связи Pb-C в ИК спектрах диплюмбиловых производных **42** и **43** (рисунок 52). Фенильные протоны у атомов германия в спектре ЯМР ^1H дигерманиевого производного **41** в CDCl_3 дают мультиплет в области δ 7.40-7.70 м.д. Триплет и квартет при δ 1.67 и 2.15 м.д. в спектре ЯМР ^1H диплюмбилового производного **42** принадлежат метильным и метиленовым протонам этильных групп у атомов свинца $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ и $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ соответственно ($^3J_{\text{HH}}$ 5.2 Гц). В спектре ЯМР ^1H соединения **43** с трифенилплюмбиловыми заместителями при δ 8.3 м.д. имеется дублет от ароматических протонов заместителя 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$ ($^3J_{\text{PH}}$ 16.6 Гц) и мультиплет в области δ 7.4-7.8 м.д. от протонов группы $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ (рисунок 53).

Таким образом, впервые синтезированы S,S-дигермиловые и S,S-диплюмбиловые производные хиральных бисарилдитиофосфоновых кислот. Поскольку в изученных реакциях хиральные центры не затрагиваются, потери оптической активности при переходе от исходного (2S,3S)-(+)-диметилтартрата к S,S-дигермиловым и S,S-диплюмбиловым производным бисарилдитиофосфоновых кислот не происходит.

Полученные на основе триэтиленгликоля бисарилдитиофосфоновые кислоты [153] перспективны в качестве подандсодержащих лигандов в реакциях с элементоорганическими соединениями. 1,8-Триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновую) кислоту, синтезированную по методу [153], мы превратили в соответствующую диаммониевую соль **44** при барботаже газообразного аммиака через растворы дитиокислоты фосфора в бензоле при комнатной температуре [153, 156]. Диаммониевая соль **44** в спектре ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ в бензоле имеет сигнал при δ_{P} 109.7 м.д. В ИК спектре соли **44** присутствует широкая сильная полоса поглощения при ν 3222-3220 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связей в группе NH_4^+ . Диаммониевую соль **44** мы ввели во взаимодействие с триметилхлорсиланом **4**, трифенилхлоргерманом **5**, триметилхлорстаннаном **6** и трифенилхлорплюмбаном **76** в бензоле при нагревании до 80 °С в течение 2 ч (реакция 21) [153, 156].



E = Si (**4**, **45**), Ge (**5**, **46**), Pb (**76**, **48**), Sn (**6**, **47**); R = Me (**4**, **6**, **45**, **47**), Ph (**5**, **76**, **46**, **48**)

В спектрах ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ в бензоле сигналы дигермиловых, дистанниловых и диплюмбиловых производных 1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **46-48** смещены в сторону низкого поля (δ_{P} 93.5-98.7 м.д.) по сравнению с исходной бисарилдитиофосфоновой кислотой (δ_{P} 88.9 м.д. [153, 156]). В отличие от этого химический сдвиг ядер атомов

фосфора бис(триметилсилилового) эфира **45** в спектре ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ в бензоле (δ_{P} 88.9 м.д.) практически совпадает с сигналом исходной дитиокислоты фосфора.

В ИК спектрах соединений **45-48** полностью исчезают широкие интенсивные полосы поглощения при ν 3222-3220 см^{-1} исходной диаммониевой соли **44**. В ИК спектре бис(триметилсилилового) эфира **45** имеется сильная полоса поглощения симметрических деформационных колебаний связи $\text{CH}_3(\text{Si})$ у атома кремния при δ 1254 см^{-1} (рисунок 55). В ИК спектре диплюмбилового производного **48** имеется сильная полоса поглощения при ν 442 см^{-1} , характерная для валентных колебаний связей в группе PbPh_3 . Практически в этой же области частот (ν 461 см^{-1}) находится интенсивная полоса поглощения валентных колебаний связей в группе GePh_3 дигермилового производного **46**.

В спектре ЯМР ^1H в CDCl_3 дистанцильного производного **47** протоны триметилстаннильных заместителей $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ проявляются в виде интенсивного сигнала при δ 0.66 м.д. Симметрично к основному сигналу расположен сателлит небольшой интенсивности в виде дублета с $^2J_{117 \text{ Sn-Me}}$ 56.4 Гц. Сигнал при δ 1.48 м.д. принадлежит метильным протонам *трет*-бутильных групп $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ арильного заместителя. Ароматические протоны группы $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$ дают дублет при δ 7.87 м.д. ($^3J_{\text{PH}}$ 15.9 Гц).

Таким образом, реакции диаммониевой соли 1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **44** с монохлоридами кремния, германия, олова и свинца протекают с замещением обеих аммониевых групп и приводят к образованию диэлементоорганических производных бисдитиофосфовых кислот.

2.4 Биологическая активность S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора

2.4.1 Прогнозирование биологической активности

Синтезированные нами на основе фармакофонов терпеновых спиртов и диолов S-силиловые, S-гермиловые, S-станниловые и S-плюмбиловые производные дитиофосфоновых и дитиофосфорных кислот, могут быть использованы для создания биологически активных препаратов. В связи с этим до стадии экспериментальной оценки их антимикробной активности мы предварительно провели прогнозирование биологической активности этих соединений, используя компьютерную программу PASS [157], который показал, что полученные соединения могут проявлять потенциальную биологическую активность (приводится вероятность проявления активности, %). S-Силил- и S-плюмбилдитиофосфонаты **9**, **10**, **11а-в**, **12**, **13а-в**, **14а,б**, полученные на основе изомеров ментолов, могут проявлять ветрогонное действие (уменьшение образования в желудочно-кишечном тракте газов, 88 %), свойства ангиопротекторов (обладающих спазмолитической активностью, вызывающих расширение сосудов, улучшающих микроциркуляцию, нормализующих проницаемость сосудов, уменьшающих отёчность тканей, 78 %) и противозудным действием (63 %).

S-Силил- и S-плюмбилдитиофосфонаты **16-20**, **22-24**, **26-29**, синтезированные на основе (1*S*)-эндо-(–)-борнеола, (*R,S*)-изоборнеола, (1*R*)-эндо-(+)-фенхилового спирта, могут обладать противопедикулёзной активностью (87 %), аналептическим действием (способствующим возвращению сознания пациентов, находящихся в состоянии комы или обморока, 82 %), способностью ингибировать энзимы (75-85 %), респираторно-укрепляющим действием (82 %), ангиопротекторным действием (69 %), свойством укреплять сердечно-сосудистую систему (65 %).

В качестве протекторов биологических мембран (72 %), ингибиторов ферментов пептидаз (78 %), редуктаз (78 %), трансфераз (70 %) могут быть активными тимолсодержащие кремнийорганические производные дитиофосфоновых и дитиофосфорных кислот **31, 32**, тогда как свинецорганические производные **33а-б, 34а-б** могут проявить наряду с этим свойство мягких раздражителей кожи (85%).

Способностью ингибировать энзимы (80 %) могут обладать соединения, содержащие резорцин и его оксиэтоксилированное производное **36, 37а-в, 39а-г**. S-Силил- и S-плюмбил дитиофосфонаты **39а-г** на основе оксиэтоксилированного резорцина могут быть применены в качестве агонистов биологических мембран (73 %). В качестве раздражителей глаз (64 %), кожи (54 %), антагониста холестерина (52 %) и ингибиторов энзимов могут быть активны дитиофосфонаты на основе диметилтартрата **41-43** и триэтиленгликоля **45-48**.

Таким образом, S-силиловые, S-гермиловые, S-станниловые и S-плюмбиловые производные дитиофосфоновых и дитиофосфорных кислот могут проявлять широкий спектр биологической активности с вероятностью порядка 70 %. Однако, экспериментальные исследования на основе сделанного прогноза биологической активности могут потребовать больших финансовых затрат. Между тем бактерицидная и фунгицидная активность полученных соединений прогнозируется с вероятностью не выше 70 %. Изучение этих видов биологической активности является более доступным.

2.4.2 Антимикробная активность S-гермиловых и S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора

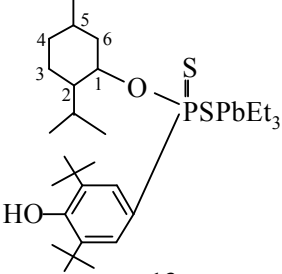
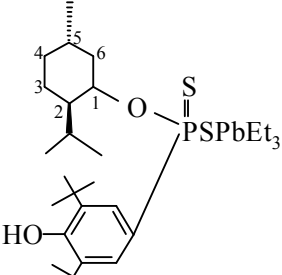
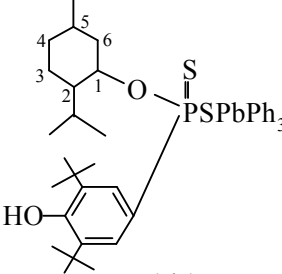
Предложенные подходы к синтезу оптически активных S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых арилдитиофосфоновых и бисарилдитиофосфоновх кислот предоставили возможность провести среди них поиск веществ, обладающих биологической активностью. Создание новых бактерици-

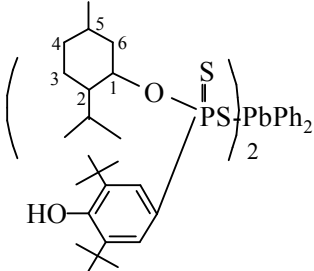
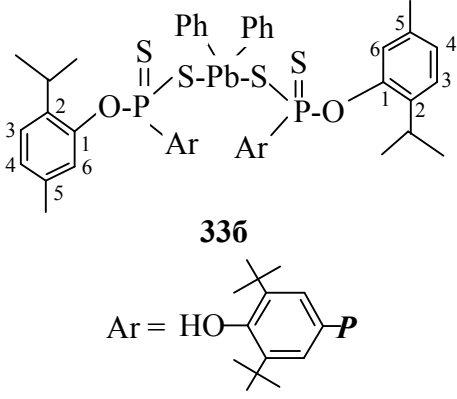
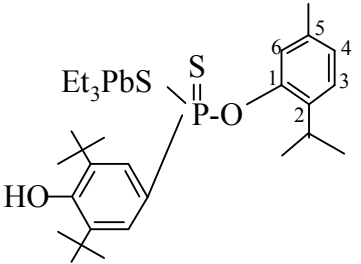
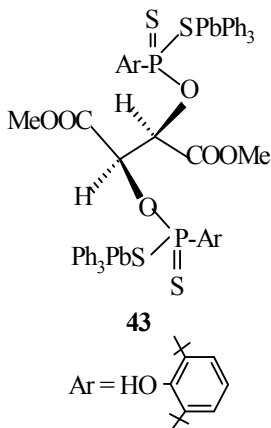
цидных препаратов является по-прежнему актуальным [158]. В связи с этим серия полученных соединений испытана по отношению к патогенным бактериям *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Salmonella dublin*, *Staphylococcus aureus* и *Salmonella paratyphi B* и микроскопическим грибам рода *Candida* методом лунок в Краснодарском научно-исследовательском ветеринарном институте под руководством профессора доктора ветеринарных наук Антипова В.А. с участием кандидата химических наук Саттаровой Л.Ф., в Казанском научно-исследовательском институте эпидемиологии и микробиологии Глушко Н.И. и Лисовской С.А., в Казанской государственной медицинской академии под руководством доктора медицинских наук заведующего кафедрой микробиологии Поздеева О.К. (таблица 1).

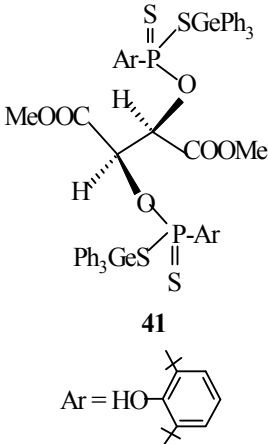
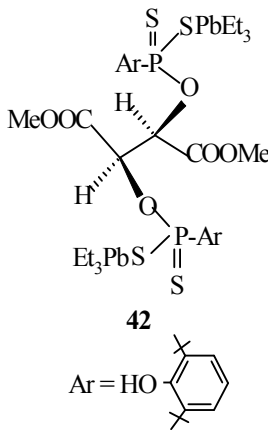
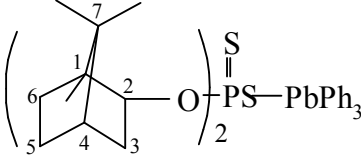
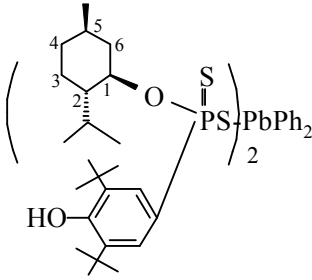
Зона подавления роста колоний бактерий и мицелий грибов свидетельствует о бактерицидных и фунгицидных свойствах испытанных препаратов. Установлено, что дигермил- и диплюмбилбисдиотиофосфонаты **41**, **42** и **43** подавляют бактерии *Pseudomonas aeruginosa* (зона ингибирования 17-20 мм, что превышает эталоны – ампициллин – 15 мм, хлоргексидин – 15 мм), тогда как диплюмбилдидиотиофосфонаты на основе резорцинов **37б** и **39в** проявляют активность (28-30 мм) вдвое большую, чем эталоны. По отношению к *Escherichia coli* активность на уровне эталонов (16-22 мм) показали диплюмбилдидиотиофосфонаты на основе тартрата **43** и резорционов **37б** и **39в**.

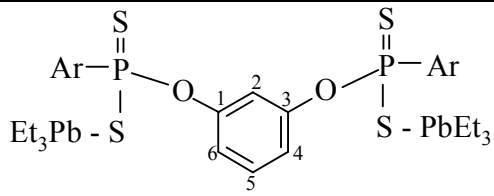
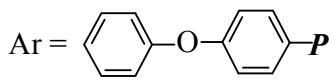
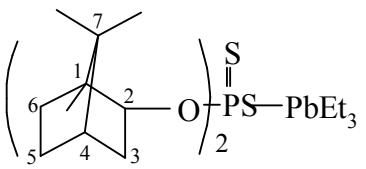
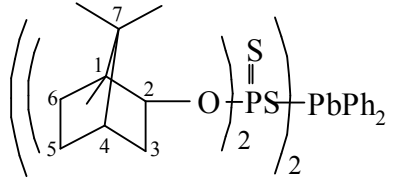
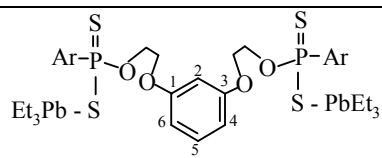
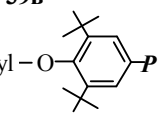
Таблица 1

Антимикробная активность S-гермиловых и S-плюмбиловых
производных дитиокислот фосфора

Соединение	Зона ингибирования роста культуры, мм					
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Salmonella dublin</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida</i>	<i>Salmonella paratyphi B</i>
 13B (R,S)-	—*	8	—	5	12	—
 13a (R)-(+)-	—	8	—	12	17	—
 146 (R,S)-	—	8	—	10	20	—

 11b (<i>R,S</i>)-	—	0	—	13	0	—
 336 Ar = HO-C₆H₂(CH₃)₃-<i>P</i> <i>P</i> - место присоединения атома фосфора	—	8	—	13	9	—
 346	—	0	—	15	0	—
 43 Ar = HO-C₆H₂(CH₃)₃-<i>P</i>	17	16	19	24	9	—

 41 Ar = HO-C₆H₄	18	0	20	22	—	—
 42 Ar = HO-C₆H₄	20	15	22	26	—	—
 (S)-(-)- 20	0	0	—	23	—	0
 (S)-(-)- 11a	0	12	—	16	—	0

 37b Ar =  <i>P</i> - место присоединения атома фосфора	28	19	—	36	—	22
 (<i>S</i>)-(-)- 19	11	15	—	17	—	10
 (<i>S</i>)-(-)- 18	0	0	—	13	—	25
 39b Ar = <i>i</i>-Amyl-O- <i>P</i> - место присоединения атома фосфора	30	22	—	27	—	18
Эталон	Величина зоны задержки роста, мм					
Ампициллин/ сульбактам (10/10 мкг)	15	16	—	0	0	16
Пенициллин (10 ЕД)	0	0	—	29	0	0
Хлоргексидин (0.05%)	15	19	—	22	16	18

Примечания:

Действие 1% растворов препаратов в ДМСО.

* Знак «—» означает, что исследования не проводились.

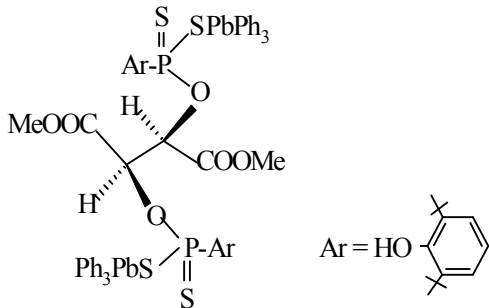
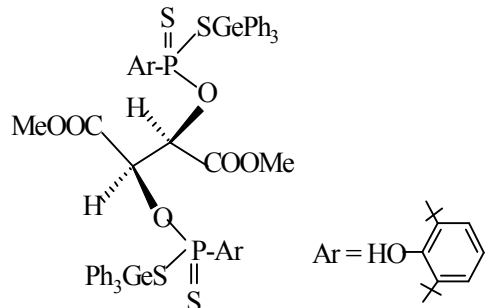
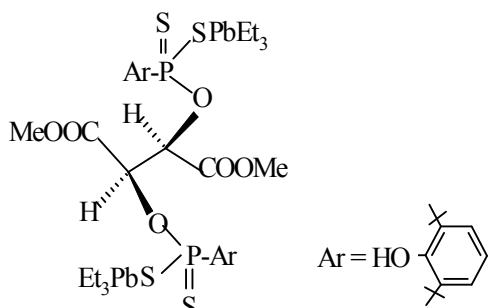
Зона ингибирования роста бактерии *Salmonella dublin* дигермил- и диплюмбилбисдитиофосфонатами на основе тартратов **41** и **42** составляет 19-22 мм. Диплюмбилбисдитиофосфонат на основе резорцина **37б** является наиболее активным бактерицидом по отношению к *Staphylococcus aureus* с зоной подавления роста 36 мм. Дигермил- и диплюмбилбисдитиофосфонаты на основе тартрата **41** и **42** и этоксилированного резорцина **39в** подавляют рост *Staphylococcus aureus* (23-27 мм) на уровне эталона. Активность (бисдитиофосфато)дифенилплюмбана **18** и диплюмбилбисдитиофосфонатов на основе резорцина **37б** и **39в** (18-25 мм) превышает эталоны. Таким образом, наиболее широкий спектр антимикробного действия установлен у диплюмбилбисдитиофосфонатов на основе резорцинов.

При сопоставлении структуры испытанных соединений и проявляемой ими активности (таблица 1) можно отметить, что диплюмбилловые производные дитиокислот фосфора проявляют более высокую антимикробную активность, чем моноплюмбилловые. В ряду изоструктурных плюмбилдитиофосфонатов наибольшую антимикробную активность имеет дитиофосфонат **13а**, полученный из (*R*)-(+)-ментола, по сравнению с рацемическим производным **13в**. Антимикробная активность трифенилплюмбилового производного дитиофосфоновой кислоты на основе рацемического ментола **14б** вдвое превышает действие дитиофосфоната с триэтилплюмбилным заместителем **13в**.

Минимальная подавляющая концентрация оптически активных S,S-дигермиловых и S,S-диплюмбилловых производных бисдитиофосфоновых кислот по отношению к бактериям установлена методом разведений в жидкой питательной среде (таблица 2). Наименьшая концентрация, при которой подавляется рост *Staphylococcus aureus* и *Salmonella Dublin*, составляет 7.8 мкг/мл для диплюмбил- и дигермилбисдитиофосфонатов на основе тартрата **43** и **41**. Минимальная подавляющая концентрация соединений **41** и **43** по отношению к *Pseudomonas aeruginosa* находится в области 250-500 мкг/мл.

Таблица 2

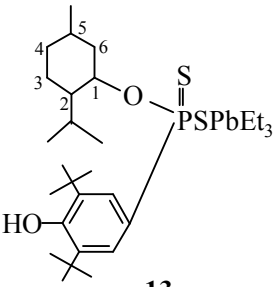
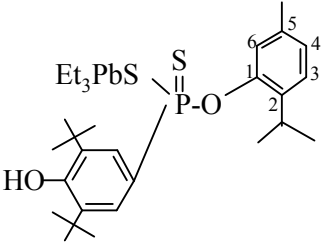
Минимальная подавляющая концентрация оптически активных S,S-дигермиловых и S,S-диплюмбиловых производных бисдитиофосфоновых кислот

Соединение	Концентрация препарата, мкг/мл			
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Salmonella dublin</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
 43	250	250	62.5	7.8
 41	500	0	7.8	31.25
 42	62.5	250	15.6	31.25

S-Плюмбилдитиофосфонаты испытаны на антимикотическую активность в Казанском научно-исследовательском институте эпидемиологии и микробиологии Роспотребнадзора Глушко Н.И. и Лисовской С.А. с использованием диско-диффузионного метода на агаризованной среде (таблица 3). На диск наносилось по 0.2 мл раствора соединения. Выращивание дрожжеподобных грибов (*Candida albicans* и *Rhodotorula rubra*) проведено в течение 4 суток, тогда как *Trichophyton rubrum* – 10 суток. Следует отметить, что ДМСО, использованный в качестве растворителя, ни в одном случае на рост культур ингибирования не оказывал. Установлено, что S-плюмбилдитиофосфонаты **13в** и **34б** существенного влияния на рост гриба не оказывают.

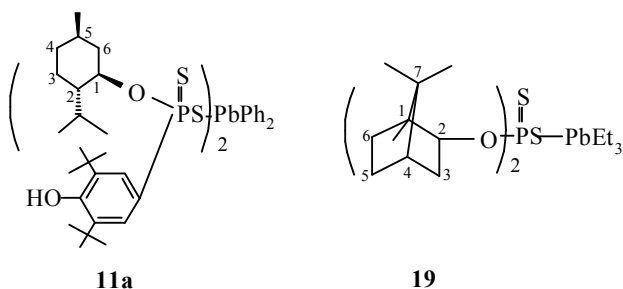
Таблица 3

Антимикотическая активность S-плюмбилдитиофосфонатов
по отношению к клиническим штаммам микроскопических грибов

Структура вещества	<i>Candida albicans</i> , к-2Э клинический штамм, слабопатогенный	<i>Rhodotorula rubra</i> , к-1 клинический штамм	<i>Trichophyton rubrum</i> , клинический штамм, патогенный
	Зона подавления мицелия грибов, мм		
 13в (R,S)-	7	7	4
 34б	7	4	4

2.4.3 Острая токсичность S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора

Полученные в работе S-плюмбиловые производные дитиокислот фосфора испытаны на острую токсичность на лабораторных животных в условиях вивария Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН младшим научным сотрудником Миннехановой О.А под руководством заведующего лабораторией химико-биологических исследований доктора медицинских наук Зобова В.В. Токсикологическая оценка S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора проведена на белых беспородных мышах обоего пола массой 15-20 г. Препарат вводился внутривентрально способом в виде раствора, содержащего 90 % воды и 10 % ДМСО. Наблюдения за состоянием мышей проводились в течение 48 ч, регистрировались симптомы интоксикации. Критерием токсичности служил расчетный показатель ЛД₅₀ – доза (мг/кг), при которой у 50 % животных наблюдались летальные исходы. Расчёты ЛД₅₀ проведены с использованием программы «R» версии 2.13.0. Установлено, что ЛД₅₀ бис[S-O-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-изо-пропил-5-метилциклогексил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато]дифенилплюмбана **11a** составляет 133.5 мг/кг; S-триэтилплюмбил-О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфата **19**, равно 164.5 мг/кг.



Таким образом, испытанные S-плюмбиловые производные дитиофосфорных кислот, полученные при дитиофосфорилировании энантиомерно чистых монотерпеновых спиртов, относятся к соединениям с умеренной токсичностью по отношению к теплокровным.

ГЛАВА 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Спектроскопические исследования

ИК спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vector 22 ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) в виде плёнок, суспензии в вазелиновом масле между пластинами KBr или в таблетке KBr. Химические сдвиги ядер ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ соединений фосфора измерены на спектрометре Bruker Avance-400 (161.98 МГц) относительно внешнего стандарта (85 % H_3PO_4) в бензоле. Положительному значению химического сдвига δ_{P} соответствует смещение в слабое поле. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Bruker Avance-600 (600 МГц) в CDCl_3 или ацетоне- d_6 . За точку отсчёта в спектрах ЯМР ^1H использовали сигнал оставшегося протона CHCl_3 или $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ в стандартных CDCl_3 или ацетоне- d_6 .

Масс-спектры электронного удара и химической ионизации получены на хромато-масс-спектрометре DFS Thermo Electron Corporation (США). Методы ионизации: электронный удар и химическая ионизация. Энергия ионизирующих электронов составляет 70 эВ, температура источника ионов $280\text{ }^\circ\text{C}$, использовали капиллярную колонку DB-5MS фирмы «Agilent», длина 30 м, диаметр 0.254 мм, газ-носитель – гелий. Обработку масс-спектральных данных проводили с использованием программы «Xcalibur». Пробу исследуемого образца перед вводом в прибор растворяли в бензоле и использовали раствор с концентрацией 1 мкг/мкл.

Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI TOF) записаны на времяпролётном масс-спектрометре «ULTRAFLEX» фирмы «Bruker», Германия. Для лазерной десорбции применялся импульсный УФ-лазер (длина волны 337 нм). Образец pripravляли методом «высушенной капли»: смесь раствора матрицы в органическом растворителе (1 % масс.) и раствора анализируемого вещества в органическом растворителе (0.1 % масс.) наносилась на подложку и высушивалась при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$. Масс-спектры

электрораспылительной ионизации (ESI) зарегистрированы на масс-спектрометре Bruker Compass DataAnalysis 4.0.

3.2 Получение исходных соединений

Растворители и выпускаемые промышленные реактивы абсолютировали по методам [159, 160]. Исходные фосфорорганические соединения получали и очищали по методам [161, 162]. Использовали тетрафосфордекасульфид производства фирмы Fluka AG.

3.3 Проведенные эксперименты

Реакция аммониевой соли О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-метилциклогексил-4-феноксифенилдитиофосфоновой кислоты **1в** с тетрахлорсиланом **2**

К раствору 1.05 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-метилциклогексил-4-феноксифенилдитиофосфоновой кислоты **1в** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.1 г (0.59 ммоль) тетрахлорсилана **2** в 5 мл бензола. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.6 г (62 %) тетракис[S-О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-метилциклогексил-4-феноксифенилдитиофосфонато]-силана **9**. ИК спектр (жидкая плёнка, ν , см⁻¹): 3051 сл ν (C-H , Ar); 2954 с, 2925 с, 2868 с ν (CH_3 as, s; CH_2 as, s, CH); 1584 с, 1487 с ν ($\text{C}\equiv\text{C}$, Ar); 1455 с, 1410 с δ (CH_3 as); 1388 ср, 1370 ср δ [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$ гем. s]; 1073 с ν [(P)O-C]; 973 о. с. ш ν (OC-C); 694 ср ν (P=S); 540 ср ν (P-S, S-Si). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 83.0. Найдено, %: C 60.61; H 6.78; P 6.87; S 15.20; Si 1.72. $\text{C}_{88}\text{H}_{112}\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_8\text{Si}$. Вычислено, %: C 61.94; H 6.62; P 7.26; S 15.03; Si 1.65.

Реакция аммониевой соли О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты **1в с диметилдихлорсиланом **3****

К раствору 0.7 г (1.6 ммоль) аммониевой соли О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты **1в** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.1 г (0.8 ммоль) диметилдихлорсилана **3** в 5 мл бензола. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.6 г (86 %) бис[S-О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфонато]диметилсилана **10**. ИК спектр (жидкая плёнка, ν , см⁻¹): 3066 сл, 3041 сл ν (C-H, Ar); 2956 с, 2927 о.с, 2869 с ν [CH₃(Si)], ν (CH₃ as, s; CH₂ as, s); 1585 с, 1489 о. с ν (C=C, Ar); 1387 ср, 1370 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1244 о. с δ [CH₃(Si) s]; 1120 с ν [(P)O-C]; 988 о. с. ш ν (OC-C, O-C); 695 ср ν (P=S); 538 ср, 518 ср ν (P-S, S-Si). Спектр ЯМР ¹H (смесь диастереомеров, CDCl₃, δ , м.д., *J*, Гц): 0.10 и 0.12 два с (6H, CH₃SiCH₃); 0.82 и 0.86 два д (6H, CH₃CH, ³*J*_{HH} 6.6); 0.92, 0.93, 0.94 и 0.95 четыре д [12H, (CH₃)₂CH, ³*J*_{HH} 6.6]; 1.20, 1.42, 1.70, 2.00, 2.19 и 2.40 шесть м (16H, метильные протоны); 4.47 два м (2H, РОСН цикл.); 7.07 два д (4H, 3,5-С₆H₂P, ³*J*_{HH} 7.3); 7.22 два д д (2H, 4-С₆HО, ³*J*_{HH} 7.3); 7.40 м (4H, 3,5-С₆H₂O); 7.85-7.86 два д. д (4H, 2,6-С₆H₂P, ³*J*_{HH} 6.6). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ_P , м.д.: 83.0.

Найдено, %: С 60.61; Н 6.78; Р 6.87; S 14.20; Si 2.72. C₄₆H₆₂O₄P₂S₄Si.

Вычислено, %: С 60.91; Н 7.27; Р 6.98; S 14.46; Si 3.17.

Реакция аммониевой соли О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты **1в с дифенилдихлорплюмбаном **8****

К раствору 0.7 г (1.6 ммоль) аммониевой соли О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты **1в** в

15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.35 г (0.8 ммоль) тонкоизмельченного твёрдого дифенилдихлорплюмбана **8**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.7 г (73 %) бис[S-O-1-(1*S*, 2*R*, 5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфонато]дифенилплюмбана **116**. $[\alpha]_D^{20} +41.0^\circ$ (с 1.0, C₆H₆). ИК спектр (ν , см⁻¹): 3048 сл ν (C[≡]H, Ar); 2951 с, 2922 с, 2865 с ν (CH₃ as, s; CH₂ as, s, CH); 1583 с, 1470 о. с ν (C[≡]C, Ar); 1386 ср, 1369 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1001 с ν [(P)O-C]; 975 о. с, 972 о. с ν (OC-C, O-C); 623 ср ν (P=S); 548 ср ν (P-S); 483 ср, 444 ср ν (Ph₂Pb). Спектр ЯМР ¹H (смесь диастереомеров, CDCl₃, δ , м.д., *J*, Гц): 0.73 д (6H, CH₃CH, ³*J*_{HH} 6.0); 0.83 и 0.86 два д [12H, (CH₃)₂CH, ³*J*_{HH} 6.0]; 1.28, 1.62, 2.06 и 2.41 четыре м (ментильные протоны); 4.35 м (2H, POCH цикл.); 6.97 м (5H, C₆H₅Pb); 7.06 д (4H, 3,5-C₆H₂P, ³*J*_{HH} 6.9); 7.39 д (2H, 4-C₆H₂O, ³*J*_{HH} 6.0); 7.39 д (4H, 3,5-C₆H₂O, ³*J*_{HH} 6.0); 7.61 м (5H, C₆H₅Pb); 8.31 д (4H, 2,6-C₆H₂P, ³*J*_{HH} 7.3). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ_P , м.д.: 94.9. Найдено, %: C 56.27; H 5.26; P 5.31; Pb 17.44; S 10.74. C₅₆H₆₆O₄P₂PbS₂. Вычислено, %: C 56.03; H 5.54; P 5.16; Pb 17.26; S 10.68.

Реакция аммониевой соли O-1-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **1a с дифенилдихлорплюмбаном **8****

К раствору 1.0 г (2.1 ммоль) аммониевой соли O-1-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **1a** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.45 г (1.05 ммоль) тонкоизмельченного твёрдого дифенилдихлорплюмбана **8**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.7 г (73 %) бис[S-O-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-

гидроксифенилдитиофосфонато]дифенилплумбана **11a**. Т. пл. 70-72 °С. ИК спектр (в таблетке KBr, ν , см^{-1}): 3060 о. сл ν (C-H , Ar); 3626 ср ν (HO, Ar); 2956 о. с, 2924 с, 2868 с ν (CH_3 as, s; CH_2 as, s, CH); 1581 ср, 1454 ср ν ($\text{C}\equiv\text{C}$, Ar); 1429 с δ (CH_3 as); 1392 ср, 1366 ср δ [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$ гем. s]; 982 о. с. ш ν [(P)O-C]; 929 ср ν (OC-C); 604 ср ν (P=S); 536 ср ν (P-S); 476 сл ν (Ph_2Pb as). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.83, 0.84, 0.85, 0.89, 0.90, 0.93, 0.96 и 1.00 восемь д (6H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0); 1.19 м (2H, $\text{C}^{5,5'}\text{H}$); 1.39 д [12H, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3]; 1.46 уш. с [36H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, Ar]; 1.56 м (4H, $\text{C}^{4,4'}\text{H}_2$); 1.66 м (4H, $\text{C}^{6,6'}\text{H}_2$); 2.00 и 2.26 два м (4H, $\text{C}^{3,3'}\text{H}_2$); 2.63 м (2H, $\text{C}^{2,2'}\text{H}$); 4.61 м (2H, $\text{POC}^{1,1'}\text{H}$); 7.16-7.55 м [10H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$]; 7.85 д (4H, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$, $^3J_{\text{PH}}$ 16.3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц (в круглых скобках приведён вид сигнала в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$): 15.99, 16.03, 16.07 и 16.11 м (четыре с) [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$]; 20.95, 21.02, 21.10 и 21.95 четыре к (четыре с) [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 125.5]; 21.94, 22.08, 22.17 и 22.22 четыре к (четыре с) [CH_3CH , $^3J_{\text{HH}}$ 125.5]; 22.90, 22.93, 23.05 и 23.14 четыре т (четыре с) [$\text{C}^{3,3'}\text{H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 125.5]; 25.60, 25.66, 25.77 и 25.86 четыре д (четыре с) [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}}$ 135.0]; 30.04, 30.45 и 31.30 три к (три с) [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$, Ar, $^3J_{\text{HH}}$ 125.5]; 31.55 и 31.63 два м (два с) [$\text{C}^{5,5'}\text{HCH}_3$]; 34.02 и 34.54 два м (два с) [$\text{C}^{4,4'}\text{H}_2$]; 42.29 с (с) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 43.51 м (с) [$\text{C}^{6,6'}\text{H}$]; 48.47 и 48.69 два м (два с) [$\text{C}^{2,2'}\text{H-CH}(\text{CH}_3)_2$]; 78.0 и 80.8 д. д (д) [$\text{C}^{1,1'}\text{H-O-P}$, $^3J_{\text{PC}}$ 10.0]; 124.4 м (д) [$\text{P-C-C}^{44,44',48,48'}\text{H}$, $^3J_{\text{PC}}$ 15.4]; 128.6 м (с) [$\text{C}^{27,33}\text{H}$, аром.-Pb]; 135.5 и 136.0 два м (два с) [$\text{C}^{26,28,32,34}\text{H}$, аром.-Pb]; 152.7 с (с) (H-O- C^{40}); 158.1 с (с) (H-O- C^{46}). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 96.0. Масс-спектр электрораспылительной ионизации, ацетон, m/z : 1194 [$\text{M} - \text{Ph}$] $^+$.

Найдено, %: С 56.83; Н 7.41; Р 4.45; Pb 15.93; S 9.84. $\text{C}_{60}\text{H}_{90}\text{O}_4\text{P}_2\text{PbS}_4$.

Вычислено, %: С 56.62; Н 7.13; Р 4.87; Pb 16.28; S 10.08. М 1272.8.

Реакция аммониевой соли О-1-(*R,S*)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты 1г с дифенилдихлорплюмбаном 8

К раствору 1.0 г (2.1 ммоль) аммониевой соли О-1-(*R,S*)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **1г** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.45 г (1.05 ммоль) тонкоизмельченного твёрдого дифенилдихлорплюмбана **8**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.1 г (85 %) бис[*S*-О-1-(*R,S*)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфонато]дифенилплюмбана **11в**. Т. пл. 72-74 °С. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см^{-1}): 3637 $\text{ср } \nu$ (H—O, Ar); 3050 о. сл ν ($\text{C}^{\text{---}}\text{H}$, Ar); 1583 ср , 1564 $\text{ср } \nu$ ($\text{C}^{\text{---}}\text{C}$, Ar); 1459 с , 1431 $\text{с } \delta$ (CH_3 as); 1375 $\text{ср } \delta$ (CH_3 as); 1010 $\text{с } \nu$ [(P)O—C]; 990 о. $\text{с } \nu$ (OC—C); 650 $\text{ср } \nu$ (P=S); 561 $\text{ср } \nu$ (P—S); 445 $\text{ср } \nu$ ($\text{Ph}_2\text{Pb as}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц, смесь изомеров): 1.04 д (6H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0); 1.06 д (6H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}}$ 7.3); 1.39 д [12H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3]; 1.40 д [12H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3]; 2.19 уш. с [36H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, Ar]; 1.27, 1.33, 1.46, 1.56 и 2.37 пять м (CH_2 , CH -цикл); 3.11 д. д. т (2H, $\text{POC}^{1,1'}\text{H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 5.1, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0, $^3J_{\text{HH}}$ 19.4); 7.14-7.33 м [10H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$]; 7.89 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 96.7.

Найдено, %: С 56.83; Н 7.41; Р 4.54; Pb 15.93; S 9.84. $\text{C}_{60}\text{H}_{90}\text{O}_4\text{P}_2\text{PbS}_4$.

Вычислено, %: С 56.62; Н 7.13; Р 4.87; Pb 16.28; S 10.08.

Реакция аммониевой соли О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты 1в с трифенилхлоргерманом 5

К раствору 0.5 г (1.1 ммоль) аммониевой соли О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты **1в**

в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.39 г (1.1 ммоль) триэтилхлоргермана **5**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.7 г (88 %) S-трифенилгермил-О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоната **12**. Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6), δ_{P} , м.д.: 84.6.

Найдено, %: С 66.10; Н 5.72; Ge 9.97; Р 3.92; S 8.62. $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{GeO}_2\text{PS}_2$.

Вычислено, %: С 66.40; Н 5.99; Ge 10.04; Р 4.28; S 8.86.

Реакция аммониевой соли О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **16 с триэтилхлорплюмбаном **7a****

К раствору 1.0 г (2.3 ммоль) аммониевой соли О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **16** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.75 г (2.3 ммоль) триэтилхлорплюмбана **7a**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.1 г (65 %) S-триэтилплюмбил-О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоната **13a**. Т. пл. 68-69 °С. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см^{-1}): 3636 $\text{ср } \nu$ (Н–О, Ar); 1580 $\text{ср } \nu$ ($\text{C}^{\equiv}\text{C}$, Ar); 1456 с, 1429 с δ (CH_3 as); 1376 $\text{ср } \delta$ (CH_3 s); 1010 $\text{ср } \nu$ [(P)O–C]; 985 с ν (OC–C); 610 $\text{ср } \nu$ (P=S); 566 $\text{ср } \nu$ (P–S); 430 $\text{ср } \nu$ (Pb–C). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 95.7.

Найдено, %: С 48.31; Н 7.50; Р 3.56; Pb 27.84; S 8.81. $\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{O}_2\text{PPbS}_2$.

Вычислено, %: С 48.04; Н 7.39; Р 4.13; Pb 27.62; S 8.55.

Реакция аммониевой соли O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты **1в с триэтилхлорплюмбаном **7а****

К раствору 0.7 г (1.6 ммоль) аммониевой соли O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты **1в** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.53 г (1.6 ммоль) триэтилхлорплюмбана **7а**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.9 г (82 %) S-триэтилплюмбил-O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоната **13б**. $[\alpha]_D^{20} +45.0^\circ$ (с 0.5, C₆H₆). ИК спектр (жидкая плёнка, ν , см⁻¹): 3064 сл, 3039 сл ν (—C-H, Ar); 2955 о. с, 2925 о. с, 2866 с ν (CH₃ as, s; CH₂ as, s; CH); 1583 о. с, 1488 о. с ν (C=C, Ar); 1371 ср, 1342 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1010 с ν [(P)O-C]; 980 о. с. о. ш ν (OC-C, O-C); 618 ср ν (P=S); 558 ср ν (P-S); 485 ср, 459 ср, 431 ср ν (Pb-C). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ_P , м.д.: 94.1. Масс-спектр MALDI TOF, матрица – *n*-нитроанилин, бензол, m/z : 736.7 [M + Na]⁺.

Найдено, %: С 46.88; Н 5.83; Р 4.46; Pb 28.73; S 9.33. C₂₈H₄₃O₂PPbS₂.

Вычислено, %: С 47.10; Н 6.07; Р 4.34; Pb 29.02; S 8.98.

Реакция аммониевой соли O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты **1в с трифенилхлорплюмбаном **7б****

К раствору 0.7 г (1.6 ммоль) аммониевой соли O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоновой кислоты **1в** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.76 г (1.6 ммоль) тонкоизмельченного твёрдого трифенилхлорплюмбана **7б**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч

при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.9 г (64 %) S-трифенилплюмбил-О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоната **14a**. $[\alpha]_D^{20} +30.7^\circ$ (с 1.0, C₆H₆). ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 3069 сл, 3049 сл ν (C-H, Ar); 2953 с, 2924 о. с, 2867 с ν (CH₃ as, s; CH₂ as, s, CH); 1583 с, 1487 о. с ν (C=C, Ar); 1386 ср, 1370 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1014 с ν [(P)O-C]; 991 о. с. о. ш ν (OC-C, O-C); 650 ср ν (P=S); 547 ср ν (P-S); 442 ср ν (Ph₃Pb). Спектр ЯМР ¹H (смесь диастереомеров, CDCl₃, δ , м.д., *J*, Гц): 0.86 д (3H, CH₃CH, ³*J*_{HH} 7.4); 0.93 и 0.95 два д [6H, (CH₃)₂CH, ³*J*_{HH} 6.5]; 1.20 м (1H, CH₃CH-цикл.); 1.50, 1.72, 2.14 и 2.41 четыре м (6H, метильные протоны); 4.41 и 4.68 два м (1H, РОСН цикл.); 7.05 м [10H, (C₆H₅)₂Pb]; 7.08 м (2H, 3,5-C₆H₂O); 7.22 м (1H, 4-C₆H₂O); 7.41 м (2H, 3,5-C₆H₂O); 7.64 м (5H, C₆H₅Pb); 7.97 д. д (2H, 2,6-C₆H₂P, ³*J*_{HH} 8.5, ³*J*_{PH} 11.3). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ_P , м.д.: 92.7. Масс-спектр MALDI TOF, матрица – *n*-нитроанилин, бензол, *m/z*: 883 [M + H + Na]⁺.
Найдено, %: С 56.02; Н 4.89; Р 3.92; Pb 23.97; S 7.62. C₄₀H₄₃O₂PPbS₂.
Вычислено, %: С 55.99; Н 5.05; Р 3.61; Pb 24.15; S 7.47.

Реакция аммониевой соли О-1-(*R,S*)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты 1г с трифенилхлорплюмбаном 7б

К раствору 1.0 г (2.1 ммоль) аммониевой соли О-1-(*R,S*)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **1г** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 1.0 г (2.1 ммоль) трифенилхлорплюмбана **7б**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.6 г (85 %) S-трифенилплюмбил-О-1-(*R,S*)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоната **13в**. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 3623 ср ν (H-O, Ar); 3064 сл ν (C-H, Ar); 1571 с, 1475 с ν (C=C, Ar); 1430 о. с δ (CH₃ as); 1389 ср, 1367

ср δ $[(\text{CH}_3)_2\text{C}$ гем. s]; 1060 с ν $[(\text{P})\text{O}-\text{C}]$; 1013 о. с, 993 о. с. ш ν $(\text{OC}-\text{C})$; 612 ср ν $(\text{P}=\text{S})$; 559 ср ν $(\text{P}-\text{S})$; 443 ср ν (Ph_3Pb) . Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 1.28 м (1H, C^5H); 1.43 д [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0]; 1.45 д [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3]; 1.51 м (2H, C^4H_2); 1.73 м (2H, C^6H_2); 1.76 м (2H, C^3H_2); 1.79 м (3H, CH_3CH); 2.19 уш. с [18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, Ar]; 2.38 м (1H, C^2H); 3.13 м (1H, POC^1H); 7.24 д (2H, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$, $^3J_{\text{PH}}$ 16.0); 7.36 д (2H, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$, $^3J_{\text{PH}}$ 16.0). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 94.4.

Найдено, %: С 56.68; Н 6.32; Р 3.16; Pb 22.83; S 7.15. $\text{C}_{42}\text{H}_{55}\text{O}_2\text{PPbS}_2$.

Вычислено, %: С 56.41; Н 6.20; Р 3.46; Pb 23.17; S 7.17.

Реакция аммониевой соли О-1-(*R,S*)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты 1г с триэтилхлорплюмбаном 7а

К раствору 1.0 г (2.3 ммоль) аммониевой соли О-1-(*R,S*)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **1г** в 20 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.75 г (2.3 ммоль) триэтилхлорплюмбана **7а**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.1 г (65 %) S-триэтилплюмбил-О-1-(*R,S*)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоната **14б**. Т. пл. 68-69 °С. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см^{-1}): 3636 ср ν (H-O, Ar); 1582 ср, 1460 о. с ν ($\text{C}^{\equiv}\text{C}$, Ar); 1430 с δ (CH_3 as); 1376 ср δ (CH_3 s); 1011 ср ν $[(\text{P})\text{O}-\text{C}]$; 986 с ν $(\text{OC}-\text{C})$; 635 ср ν $(\text{P}=\text{S})$; 567 ср ν $(\text{P}-\text{S})$; 490 ср ν $(\text{Pb}-\text{C})$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.81 д (3H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.8); 0.91 д [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.1]; 0.93 д [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2]; 1.26 м (1H, C^5H); 1.44 уш. с [18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, Ar]; 1.45 уш. с [18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, Ar]; 1.58 м (2H, C^4H_2); 1.66 м (2H, C^6H_2); 1.79 т [9H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3]; 2.01 м (2H, C^3H_2); 2.19 к [6H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3]; 2.40 м (1H, C^2H); 4.42 м (1H, POC^1H); 4.56 м (1H, POC^1H);

7.78 д (2H, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$, $^3J_{\text{PH}}$ 15.4); 7.83 д (2H, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$, $^3J_{\text{PH}}$ 16.4). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 95.6.

Найдено, %: С 48.41; Н 7.67; Р 3.88; Pb 27.32; S 8.81. $\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{O}_2\text{PPbS}_2$.

Вычислено, %: С 48.04; Н 7.39; Р 4.13; Pb 27.62; S 8.55.

Реакция аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорной кислоты 15 с тетрахлорсиланом 2

К раствору 1.0 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорной кислоты **15** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.1 г (0.6 ммоль) тетрахлорсилана **2** в 5 мл бензола. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.7 г (71 %) тетракис[$\text{S}(\text{O},\text{O}-\text{ди}\{\text{эндо}-(1\text{S})-1,7,7\text{-триметилбицикло}[2.2.1]\text{гепт-2-ил}\}-(-)\text{-дитиофосфато})\text{]силана } \mathbf{16}$. Т. пл. 49-50 °С. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -15.0° (с 0.9, C_6H_6). ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , cm^{-1}): 1455 о. с δ (CH_3 as); 1389 ср, 1367 ср δ [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$ гем. s]; 1009 о. с ν [(P)O-C]; 992 о. с, 977 о. с, 952 с ν (OC-C); 772 ср ν (PO_2 as, s); 675 ср ν (P=S); 539 ср ν (P-S, S-Si). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.91 с (24H, CH_3); 0.92 и 0.93 два с [48H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$]; 1.32 м (16H, C^5H_2); 1.77 м (16H, C^6H_2); 1.95 м (16H, C^3H_2); 2.35 м (8H, C^4H); 4.80 и 4.81 два д. т (8H, POC^2H , $^3J_{\text{HH}}$ 5.1, $^3J_{\text{PH}}$ 11.4). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 86.0.

Найдено, %: С 58.85; Н 8.47; Р 7.24; S 15.45; Si 1.92. $\text{C}_{80}\text{H}_{136}\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_8\text{Si}$.

Вычислено, %: С 58.79; Н 8.39; Р 7.58; S 15.70; Si 1.72.

Реакция аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорной кислоты 15

с диметилдихлорсиланом 3

К раствору 1.0 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорной кислоты **15** в 15 мл безвод-

ного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.15 г (1.2 ммоль) диметилдихлорсилана **3** в 5 мл бензола. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.8 г (78 %) бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфато)]диметилсилана **17**. Т. пл. 54-55 °С. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 1454 о. с δ (CH₃ as); 1388 ср, 1367 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1260 с δ [CH₃(Si) s]; 1010 о. с ν [(P)O-C]; 992 о. с, 977 о.с, 951 с ν (OC-C); 806 о. с ρ [CH₃(Si)]; 772 ср ν (PO₂ as, s); 674 ср ν (P=S); 539 ср ν (P-S, S-Si). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., *J*, Гц): 0.10 и 0.12 два с [6H, (CH₃)₂Si]; 0.91 с (12H, CH₃); 0.93 и 0.94 два с [24H, (CH₃)₂C]; 1.32 м (8H, C^{5,5',5'',5'''}H₂); 1.77 м (8H, C^{6,6',6'',6'''}H₂); 1.94 м (8H, C³H₂); 2.33 м (4H, C^{4,4',4'',4'''}H); 4.80 и 4.81 два д. т (4H, POС^{2,2',2'',2'''}H, ³J_{HH} 5.1, ³J_{PH} 13.0). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ_P , м.д.: 86.3. Найдено, %: С 58.47; Н 8.68; Р 7.64; S 14.59; Si 3.48. C₄₂H₇₄O₄P₂S₄Si. Вычислено, %: С 58.57; Н 8.66; Р 7.19; S 14.89; Si 3.26.

Реакция аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорной кислоты **15 с дифенилдихлорплюмбаном **8****

К раствору 1.0 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорной кислоты **15** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.52 г (1.2 ммоль) тонкоизмельченного твёрдого дифенилдихлорплюмбана **8**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.0 г (71.6 %) бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфато)]дифенилплюмбана **18**. Т. пл. 109-110 °С. ИК спектр (в таблетке KBr, ν , см⁻¹): 3052 о. сл ν (≡C-H, Ar); 2951 о. с. ш, 2876 с ν (CH₃ as, s; CH₂ as, s; CH); 1564 ср ν (C≡C, Ar); 1474 ср,

1452 с δ (CH_3 as); 1388 ср, 1369 ср δ [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$ гем. s]; 1015 о. с. ш ν [(P)O–C]; 991 о. с, 976 пл, 946 с, 926 с, 903 с ν (OC–C); 773 ср ν (PO_2 as, s); 642 ср ν (P=S); 550 ср ν (P–S); 441 ср ν (PbPh_2 as). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.89 с (12H, CH_3); 0.90 и 0.91 два с [24H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$]; 1.27 м (8H, $\text{C}^{5,5',5'',5'''}\text{H}_2$); 1.63 м (8H, $\text{C}^{6,6',6'',6'''}\text{H}_2$); 1.74 и 1.91 два м (8H, $\text{C}^{3,3',3'',3'''}\text{H}_2$); 2.29 м (4H, $\text{C}^{4,4',4'',4'''}\text{H}$); 4.78 м (4H, $\text{POC}^{2,2',2'',2'''}\text{H}$); 7.33, 7.44, 7.60, 7.75 и 8.31 пять м [10H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$]. Спектр ЯМР ^{31}P -{ ^1H } (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 98.5. Масс-спектр электрораспылительной ионизации, ацетон, m/z : 1036 [$\text{M} - 4\text{S}$] $^+$.

Найдено, %: С 53.91; Н 6.64; Р 5.20; Pb 17.68; S 11.28. $\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{O}_4\text{P}_2\text{PbS}_2$.

Вычислено, %: С 53.63; Н 6.75; Р 5.32; Pb 17.79; S 11.01.

Реакция аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорной кислоты **15**

с триэтилхлорплюмбаном **7a**

К раствору 1.0 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорной кислоты **15** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.79 г (2.4 ммоль) триэтилхлорплюмбана **7a**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.9 г (54 %) S-триэтилплюмбил-О,О-ди{эндо-(1S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфата **19**. Т. пл. 141-142 °С. ИК спектр (в таблетке KBr, ν , см^{-1}): 2982 пл, 2952 о. с, 2877 с ν (CH_3 as, s; CH_2 as, s; CH); 1476 ср, 1453 ср δ (CH_3 as); 1389 ср, 1369 ср δ [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$ гем. s]; 1027 о. с ν [(P)O–C]; 1015 о.с, 992 о. с, 976 о. с ν (OC–C); 774 ср ν (PO_2 as, s); 636 ср ν (P=S); 550 ср ν (P–S); 468 ср ν (Pb–C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 1.40 м (4H, $\text{C}^{5,5'}\text{H}_2$); 1.45 с (6H, CH_3 -Ar); 1.47 и 1.50 два с [12H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$]; 1.49 м (4H, $\text{C}^{6,6'}\text{H}_2$); 1.81 т [9H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9]; 2.03 м (4H, $\text{C}^{3,3'}\text{H}_2$); 2.21 к [6H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9]; 5.11 д. т (2H,

РОС^{1,1'}Н, $^3J_{\text{HH}}$ 6.6, $^3J_{\text{PH}}$ 6.6). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 98.9. Масс-спектр электрораспылительной ионизации, ацетон, m/z : 736.5 $[\text{M} + \text{H} + \text{K}]^+$.

Найдено, %: С 44.53; Н 7.36; Р 4.18; Pb 29.62; S 9.40. $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{O}_2\text{PPbS}_2$.

Вычислено, %: С 44.87; Н 7.10; Р 4.45; Pb 29.77; S 9.21.

Реакция аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорной кислоты **15 с трифенилхлорп्लумбаном **76****

К раствору 0.7 г (1.7 ммоль) аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорной кислоты **15** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.8 г (1.7 ммоль) тонкоизмельченного твёрдого трифенилхлорп्लумбана **76**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.9 г (63 %) S-трифенилп्लумбил-О,О-ди{эндо-(1S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфата **20**. ИК спектр (в таблетке KBr, ν , см⁻¹): 3093 о. сл, 3048 сл ν ($\text{C}-\text{H}$, Ar); 2949 о. с, 2875 о. с ν (CH_3 as, s; CH_2 as, s; CH); 1566 ср, 1472 с, 1455 с ν ($\text{C}=\text{C}$, Ar); 1430 с δ (CH_3 as); 1384 ср δ (CH_3 as); 1023 о. с ν [(P)O-C]; 986 о. с, 941 о. с, 905 о. с ν (OC-C); 725 с ν (PO_2 as, s); 646 ср ν (P=S); 536 ср ν (P-S); 439 ср ν (PbPh_3 as). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.87 с (6H, CH_3); 0.88 и 0.89 два с [12H, (CH_3)₂C]; 1.22 м (4H, $\text{C}^{5,5'}\text{H}_2$); 1.75 м (4H, $\text{C}^{6,6'}\text{H}_2$); 1.89 м (4H, $\text{C}^{3,3'}\text{H}_2$); 2.29 м (2H, $\text{C}^{4,4'}\text{H}$); 4.67 м (2H, $\text{POC}^{2,2'}\text{H}$); 7.38-7.94 и 8.39 два м [15H, (C_6H_5)₃Pb]. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц (в круглых скобках приведён вид сигнала в спектре ЯМР $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$): 13.26 к (с) (CH_3 , $^1J_{\text{HC}}$ 124.0) и 13.34 к (с) (CH_3 , $^1J_{\text{HC}}$ 124.0); 18.69 к (с) [(CH_3)₂C, $^1J_{\text{HC}}$ 124.0] и 18.87 к (с) [(CH_3)₂C, $^1J_{\text{HC}}$ 124.0]; 19.84 к (с) [(CH_3)₂C, $^1J_{\text{HC}}$ 124.0] и 19.91 к (с) [(CH_3)₂C, $^1J_{\text{HC}}$ 124.0]; 25.91 т (с) ($\text{C}^{6,6'}\text{H}_2$, $^1J_{\text{HC}}$ 126.9) и 26.79 т (с) ($\text{C}^{6,6'}\text{H}_2$, $^1J_{\text{HC}}$ 126.9); 27.89 т (с) ($\text{C}^{5,5'}\text{H}_2$, $^1J_{\text{HC}}$ 121.8) и 28.29 т (с) ($\text{C}^{5,5'}\text{H}_2$, $^1J_{\text{HC}}$ 121.8); 37.05 т (с) ($\text{C}^{3,3'}\text{H}_2$, $^1J_{\text{HC}}$ 126.2); 39.03 д (с) ($\text{C}^{4,4'}\text{H}_2$, $^1J_{\text{HC}}$ 126.2); 44.86 с (с) ($\text{C}^{7,7'}$) и 45.10 с (с) ($\text{C}^{7,7'}$); 49.58 с (с) ($\text{C}^{1,1'}$)

и 49.82 с (с) ($\underline{C}^{1,1'}$); 86.37 м (м) ($\underline{HC}^{2,2'}$ -O-P) и 86.50 м (д) ($\underline{HC}^{2,2'}$ -O-P, $^2J_{PC}$ 25.7); 129.5 д (с) ($\underline{H-C}^{4,4',4''}$ -Ar, $^1J_{HC}$ 153.3); 130.1 д (с) ($\underline{H-C}^{3,3',3'',5,5',5''}$ -Ar, $^1J_{HC}$ 162.1) и 130.5 д (с) ($\underline{H-C}^{3,3',3'',5,5',5''}$ -Ar, $^1J_{HC}$ 162.9); 136.3 д (с) ($\underline{H-C}^{2,2',2'',6,6',6''}$ -Ar, $^1J_{HC}$ 163.6); 137.6 с (с) ($\underline{C}^{1,1',1''}$ -Ar). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1H\}$ (C_6H_6) δ_P , м.д.: 100.0. Масс-спектр электрораспылительной ионизации, ацетон, m/z : 763.2 $[M - Ph]^+$.

Найдено, %: С 54.02; Н 5.89; Р 3.92; Pb 24.97; S 7.62. $C_{38}H_{49}O_2PPbS_2$.

Вычислено, %: С 54.33; Н 5.88; Р 3.81; Pb 24.66; S 7.63.

Реакция аммониевой соли О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-дитиофосфорной кислоты **21 с тетрахлорсиланом **2****

К раствору 1.0 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-дитиофосфорной кислоты **21** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.1 г (0.6 ммоль) тетрахлорсилана **2** в 5 мл бензола. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.9 г (92 %) тетракис[*S*-(О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}дитиофосфато)]силана **22**. ИК спектр (жидкая плёнка, ν , cm^{-1}): 2953 о. с, 2880 о. с ν (CH_3 as, s; CH_2 as, s; CH); 1476 ср, 1455 с δ (CH_2 as); 1390 ср, 1374 ср δ [$(CH_3)_2C$ гем. s]; 1047 с ν [(P)O-C]; 997 о. с, 973 о.с, 922 с ν (OC-C); 790 ср ν (PO_2 as, s); 672 ср ν (P=S); 543 ср ν (P-S, S-Si). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0.846 и 0.852 два с (24H, $\underline{CH_3}$); 0.93 и 0.96 два [48H, $(\underline{CH_3})_2C$]; 1.01 и 1.03 два с [48H, $(\underline{CH_3})_2C$]; 1.12 м (16H, $C^5\underline{H_2}$); 1.58 м (16H, $C^3\underline{H_2}$); 1.75 м (16H, $C^6\underline{H_2}$); 1.89 (8H, $C^4\underline{H}$); 2.07 м (16H, $C^3\underline{H_2}$); 4.36 м (8H, $\underline{HC}^2OP$), 4.48 д. д (8H, $\underline{HC}^2OP$, $^3J_{HH}$ 6.7, $^3J_{PH}$ 11.1) и 4.49 д. д (8H, $\underline{HC}^2OP$, $^3J_{HH}$ 6.6, $^3J_{PH}$ 12.4). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1H\}$ (C_6H_6) δ_P , м.д.: 83.2.

Найдено, %: С 58.61; Н 8.68; Р 7.77; S 15.50; Si 1.72. $C_{80}H_{136}O_8P_4S_8Si$.

Вычислено, %: С 58.79; Н 8.39; Р 7.58; S 15.70; Si 1.72.

Реакция аммониевой соли О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}дитиофосфорной кислоты **21
с дифенилдихлорплумбаном **8****

К раствору 1.0 г (2.4 моль) аммониевой соли О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}дитиофосфорной кислоты **21** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.52 г (1.2 моль) тонкоизмельченного твёрдого дифенилдихлорплумбана **8**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.9 г (67 %) бис[S-(О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}дитиофосфато)]дифенилплумбана **23**. Т. пл. 158-159 °С. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 3043 о. сл ν (—C—H, Ar); 1561 ср ν (C≡C, Ar); 1456 о. с. ш δ (CH₃ as); 1389 ср, 1376 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1047 ср ν [(P)O—C]; 1012 пл, 997 с, 973 с ν (OC—C); 727 ср ν (PO₂ as, s); 638 ср ν (P=S); 552 ср ν (P—S); 449 сл ν (PbPh₂ as). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., *J*, Гц): 0.81 и 0.85 два с (12H, C⁸H₃); 0.93, 0.95, 1.05 и 1.08 четыре с [24H, (CH₃)₂C]; 1.51 м (8H, C⁵H₂); 1.67 м (8H, C⁶H₂); 1.75 м (4H, C⁴H); 1.98 м (8H, C³H₂); 4.16 м (4H, HC²OP); 7.46 т (2H, C₆H⁴Pb, ³J_{HH} 7.3); 7.61 т (4H, C₆H^{3,5}H₂Pb, ³J_{HH} 7.3); 8.35 д (4H, C₆H^{2,6}H₂Pb, ³J_{HH} 7.6). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ _P, м.д.: 97.7.

Найдено, %: C 53.81; H 6.64; P 5.20; Pb 17.68; S 11.28. C₅₂H₇₈O₄P₂PbS₂.

Вычислено, %: C 53.63; H 6.75; P 5.32; Pb 17.79; S 11.01.

Реакция аммониевой соли О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}дитиофосфорной кислоты **21 с триэтилхлорплумбаном **7a****

К раствору 1.0 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}дитиофосфорной кислоты **21** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.79 г (2.4 ммоль) триэтилхлорплумбана **7a**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в

вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.0 г (60 %) S-триэтилплюмбил-О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}дитиофосфата **24**. Т. пл. 155-156 °С. ИК спектр (в таблетке KBr, ν , см⁻¹): 2952 о. с. ш, 2875 с ν (CH₃ as, s; CH₂ as, s; CH); 1475 пл, 1453 ср δ (CH₃ as); 1390 ср, 1371 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1049 ср ν [(P)O–C]; 1000 о. с, 972 о. с, 918 о. с ν (OC–C); 786 ср ν (PO₂ as, s); 629 ср ν (P=S); 549 ср ν (P–S); 484 ср ν (Pb–C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., *J*, Гц): 0.82 с (6H, C⁸H₃); 0.88 и 0.89 два с [12H, (CH₃)₂C]; 0.91 с (6H, C⁸H₃); 0.92 и 0.93 два с [12H, (CH₃)₂C]; 1.32 м (4H, C⁵H₂); 1.65 т [9H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³*J*_{HH} 4.5] и 1.72 [9H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³*J*_{HH} 4.5]; 1.78 и 1.94 два м (4H, C⁶H₂); 2.03 м (2H, C⁴H); 2.33 к [6H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³*J*_{HH} 4.5]; 2.26-2.41 м (4H, C³H₂); 4.81 м (2H, HC²OP). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ _P, м.д.: 95.0. Найдено, %: С 44.63; Н 7.36; Р 4.28; Pb 29.62; S 9.40. C₂₆H₄₉O₂PPbS₂. Вычислено, %: С 44.87; Н 7.10; Р 4.45; Pb 29.77; S 9.21.

Реакция аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфорной кислоты **25 с тетрахлорсиланом **2****

К раствору 1.0 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфорной кислоты **25** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.1 г (0.6 ммоль) тетрахлорсилана **2** в 5 мл бензола. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.98 г (90 %) тетракис[S-(О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфато)]силана **26**. ИК спектр (жидкая плёнка, ν , см⁻¹): 2956 о. с. ш, 2872 о. с ν (CH₃ as, s; CH₂ as, s; CH); 1460 с, 1411 о. с δ (CH₃ as); 1377 ср, 1365 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1091 о. с. ш ν [(P)O–C]; 989 ср ν (PO₂ as, s); 676 ср ν (P=S); 564 ср ν (P–S, S–Si). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., *J*, Гц): 1.01 с (24H, CH₃); 1.11 м (16H, C⁵H₂); 1.17 и 1.20 два с [48H, (CH₃)₂C]; 1.48 м

(16H, C⁶H₂); 1.59 м (8H, C⁴H); 1.75 м (16H, C⁷H₂); 4.26 д (2H, HC²OP, ³J_{PH} 15.6) и 4.27 д (2H, HC²OP, ³J_{PH} 15.2). Спектр ЯМР ³¹P-¹H} (C₆H₆) δ_P, м.д.: 87.4.

Найдено, %: С 58.61; Н 8.27; Р 7.76; S 15.61; Si 1.67. C₈₀H₁₃₆O₈P₄S₈Si.

Вычислено, %: С 58.79; Н 8.39; Р 7.58; S 15.70; Si 1.72.

Реакция аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфорной кислоты **25
с диметилдихлорсиланом **3****

К раствору 1.0 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфорной кислоты **25** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.15 г (1.2 ммоль) диметилдихлорсилана **3** в 5 мл бензола. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.9 г (87 %) бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфато)]диметилсилана **27**. ИК спектр (жидкая плёнка, ν, см⁻¹): 2957 о. с, 2872 с ν (CH₃ as, s; CH₂ as, s; CH); 1461 ср δ (CH₂ as); 1389 ср, 1375 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1259 ср δ [CH₃(Si) s]; 1094 о. с ν [(P)O-C]; 1002 о. с, 990 о. с ν (OC-C); 675 ср ν (P=S); 564 ср ν (P-S, S-Si). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 0.097 и 0.102 два с [6H, (CH₃)₂Si]; 1.01 с (12H, C⁸H₃); 1.11 м (8H, C⁵H₂); 1.17 и 1.20 два с [24H, (CH₃)₂C]; 1.47 м (8H, C⁶H₂); 1.60 м (4H, C⁴H); 1.74 м (8H, C⁷H₂); 4.267 д (4H, HC²OP, ³J_{PH} 15.5) и 4.272 д (4H, HC²OP, ³J_{PH} 15.6). Спектр ЯМР ³¹P-¹H} (C₆H₆) δ_P, м.д.: 87.4.

Найдено, %: С 58.41; Н 8.57; Р 7.17; S 14.63; Si 3.46. C₄₂H₇₄O₄P₂S₄Si.

Вычислено, %: С 58.57; Н 8.66; Р 7.19; S 14.89; Si 3.26.

Реакция аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфорной кислоты **25 с
дифенилдихлорплюмбаном **8****

К раствору 1.0 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфорной кислоты **25** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.52 г (1.2 ммоль) тонкоизмельченного твёрдого дифенилдихлорплюмбана **8**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.9 г (64 %) бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфато)]дифенилплюмбана **28**. Т. пл. 119-120 °С. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 3043 о. сл ν (C–H, Ar); 1563 ср ν (C=C, Ar); 1461 о. с δ (CH₃ as); 1377 ср, 1355 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1065 с ν [(P)O–C]; 1039 с, 1027 с, 1018 с, 1003 с, 990 о. с ν (OC–C); 650 ср ν (P=S); 580 ср ν (P–S); 449 ср ν (PbPh₂ as). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., *J*, Гц): 0.87 с (12H, C⁸H₃); 1.02 и 1.11 два с [24H, (CH₃)₂C]; 1.07 м (8H, C⁵H₂); 1.43 м (8H, C⁶H₂); 1.50 м (4H, C⁴H); 1.65 м (8H, C⁷H₂); 4.24 д (4H, HC²OP, ³*J*_{PH} 15.2) и 4.27 д (4H, HC²OP, ³*J*_{PH} 14.6); 7.35-8.32 м [10H, (C₆H₅)₂Pb]. Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ _P, м.д.: 99.9.

Найдено, %: C 53.47; H 6.68; P 5.54; Pb 17.52; S 10.93. C₅₂H₇₈O₄P₂PbS₂.

Вычислено, %: C 53.63; H 6.75; P 5.32; Pb 17.79; S 11.01.

Реакция аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфорной кислоты **25 с
триэтилхлорплюмбаном **7а****

К раствору 1.0 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфорной кислоты **25** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.79 г (2.4 ммоль) триэтилхлорплюмбана **7а**. Смесь нагревали 2 ч при

80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.4 г (24 %) S-триэтилплюмбил-(О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфата **29**. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 1460 о. с. ш δ (CH₃ as); 1377 ср, 1365 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1036 о. с ν [(P)O–C]; 1004 о. с, 991 о. с ν (OC–C); 801 ср ν (PO₂ as, s); 636 ср ν (P=S); 581 ср ν (P–S); 461 сл ν (Pb–C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., *J*, Гц): 1.11 с (6H, C⁸H₃); 1.15 и 1.20 два с [12H, (CH₃)₂C]; 1.18 м (4H, C⁵H₂); 1.45 м (4H, C⁶H₂); 1.57 м (2H, C⁴H); 1.72 м (4H, C⁷H₂); 1.82 т [9H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³*J*_{HH} 7.9]; 2.22 к [6H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³*J*_{HH} 7.9]; 4.189 д (2H, HC²OP, ³*J*_{PH} 15.9) и 4.185 д (2H, HC²OP, ³*J*_{PH} 15.9). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ _P, м.д.: 98.5.

Найдено, %: С 45.05; Н 7.22; Р 4.24; Pb 29.99; S 9.47. C₂₆H₄₉O₂PPbS₂.

Вычислено, %: С 44.87; Н 7.10; Р 4.45; Pb 29.77; S 9.21.

Реакция аммониевой соли О,О-ди(2-изо-пропил-5-метилфенил)дитиофосфорной кислоты **30a** с тетрахлорсиланом **2**

К раствору 1.0 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О,О-ди(2-изо-пропил-5-метилфенил)дитиофосфорной кислоты **30a** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.1 г (0.6 ммоль) тетрахлорсилана **2** в 5 мл бензола. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.95 г (98 %) тетраakis[S-(О,О-ди(2-изо-пропил-5-метилфенил)дитиофосфато)]силана **31**. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 3032 о. сл ν (≡C–H, Ar); 1620 с, 1582 с, 1507 о. с, 1460 о. с ν (C≡C, Ar); 1417 о. с δ (CH₃ as); 1380 ср, 1362 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1091 о. с, 1059 с ν [(P)O–C]; 944 с ν (OC–C); 739 с ν (PO₂ as, s); 672 ср ν (P=S); 590 с ν (P–S, S–Si). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., *J*, Гц): 1.27 д [48H, (CH₃)₂CH, ³*J*_{HH} 6.6]; 2.30 с (24H, CH₃); 3.19 септ. [8H, CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} 6.6];

6.60 с (8H, C₆H₆); 6.76 д (8H, C₆H₄, ³J_{HH} 7.7); 7.10 д (8H, C₆H₃, ³J_{HH} 7.7). Спектр ЯМР ³¹P-¹H (C₆H₆) δ_P, м.д.: 76.4.

Найдено, %: С 59.88; Н 6.30; Р 7.55; S 16.37; Si 1.76. C₈₀H₁₀₄O₈P₄S₈Si.

Вычислено, %: С 59.97; Н 6.54; Р 7.73; S 16.01; Si 1.75.

Реакция аммониевой соли О,О-ди(2-изопропил-5-метилфенил)дитиофосфорной кислоты **30a** с диметилдихлорсиланом **3**

К раствору 1.2 г (3.0 ммоль) аммониевой соли О,О-ди(2-изопропил-5-метилфенил)дитиофосфорной кислоты **30a** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.2 г (1.5 ммоль) диметилдихлорсилана **3** в 5 мл бензола. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.0 г (77 %) бис[S-(О,О-ди(2-изопропил-5-метилфенил)дитиофосфато)]диметилсилана **32**. ИК спектр (жидкая плёнка, ν, см⁻¹): 3029 о. сл ν (≡C-H, Ar); 2962 о. с, 2926 ср, 2871 ср ν (CH₃ as, s; CH); 1619 ср, 1583 ср, 1517 ср, 1506 ср, 1458 с ν (≡C-H, Ar); 1420 с δ (CH₃ as); 1383 ср, 1363 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1262 с δ [CH₃(Si) s]; 1088 о. с, 1060 с ν [(P)O-C]; 946 с ν (OC-C); 738 ср ν (PO₂ as, s); 676 ср ν (P=S); 593 ср ν (P-S, S-Si). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 0.14 с [6H, (CH₃)₃Si]; 1.28 д [24H, (CH₃)₂CH, ³J_{HH} 7.0]; 2.31 с (12H, CH₃); 3.20 септ. [4H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} 7.0]; 6.60 с (4H, C₆H₆^{6,6',6'',6'''}); 6.76 д (4H, C₆H₄^{4,4',4'',4'''}, ³J_{HH} 7.0); 7.11 д (4H, C₆H₃^{3,3',3'',3'''}, ³J_{HH} 7.0). Спектр ЯМР ³¹P-¹H (C₆H₆) δ_P, м.д.: 76.5.

Найдено, %: С 59.84; Н 7.02; Р 7.55; S 15.35; Si 3.59. C₄₂H₅₈O₄P₂S₄Si.

Вычислено, %: С 59.68; Н 6.92; Р 7.33; S 15.18; Si 3.32.

Реакция аммониевой соли О,О-ди(2-изопропил-5-метилфенил)дитиофосфорной кислоты **30a** с дифенилдихлорплюмбаном **8**

К раствору 1.0 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О,О-ди(2-изопропил-5-метилфенил)дитиофосфорной кислоты **30a** в 15 мл безводного бензола при 20 °С

в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.5 г (1.2 ммоль) тонкоизмельченного твёрдого дифенилдихлорплюмбана **8**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.0 г (72 %) бис[S-(О,О-ди(2-изопропил-5-метилфенил)дитиофосфато)]-дифенилплюмбана **33a**. Т. пл. 52-53 °С. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 3064 о. сл, 3034 о. сл ν (C-H , Ar); 1621 с, 1585 с, 1517 с, 1461 о. с ν ($\text{C}\equiv\text{C}$, Ar); 1418 о. с δ (CH_3 as); 1380 ср, 1362 ср δ [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$ гем. s]; 1090 о. с, 1059 с ν [(P)O-C]; 944 о.с (OC-C); 738 с ν (PO_2 as, s); 673 ср ν (P=S); 589 ср ν (P-S); 493 ср, 448 ср ν (PbPh_2 as). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 1.26 д [24H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.9]; 2.29 с (12H, CH_3); 3.18 септ. [4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.9]; 6.59 с (4H, $\text{C}_6\text{H}^{6,6',6'',6'''}$); 6.75 д (4H, $\text{C}_6\text{H}^{4,4',4'',4'''}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.7); 7.09 д (4H, $\text{C}_6\text{H}^{3,3',3'',3'''}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.7); 6.97-8.08 м [10H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$]. Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 92.7. Найдено, %: C 54.12; H 5.67; P 5.66; Pb 18.26; S 11.30. $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{P}_2\text{PbS}_4$. Вычислено, %: C 54.38; H 5.44; P 5.39; Pb 18.04; S 11.17.

Реакция аммониевой соли О,О-ди(2-изопропил-5-метилфенил)дитиофосфорной кислоты **30a** с триэтилхлорплюмбаном **7a**

К раствору 1.0 г (2.4 ммоль) аммониевой соли О,О-ди(2-изопропил-5-метилфенил)дитиофосфорной кислоты **30a** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.8 г (2.4 ммоль) триэтилхлорплюмбана **7a**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.3 г (78 %) S-триэтилплюмбил-(О,О-ди(2-изопропил-5-метилфенил)дитиофосфата) **33b**. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 3036 о. сл ν (C-H , Ar); 1621 ср, 1584 ср, 1517 ср, 1459 с ν ($\text{C}\equiv\text{C}$, Ar); 1421 о. с, 1380 ср, 1361 ср δ [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$ гем. s]; 1091 о. с, 1058 о. с, 1042 о.с ν [(P)O-C]; 944 ср ν (OC-C); 738 ср ν (PO_2 as, s); 671 ср ν (P=S), 588 ср ν (P-S), 493 сл ν (Pb-S). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц):

1.27 д [12H, (CH₃)₂CH, ³J_{HH} 7.0]; 1.79 т [9H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³J_{HH} 7.7]; 2.22 к [6H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³J_{HH} 7.7]; 2.30 с (3H, CH₃-Ar); 3.20 септ. [2H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} 7.0]; 6.60 с (2H, C₆H^{6,6'}); 6.76 д (2H, C₆H^{4,4'}, ³J_{HH} 7.7); 7.11 д (2H, C₆H^{3,3'}, ³J_{HH} 7.7). Спектр ЯМР ³¹P-¹H (C₆H₆) δ_P, м.д.: 95.0.

Найдено, %: С 45.25; Н 6.22; Р 4.32; Pb 30.31; S 9.20. C₂₆H₄₁O₂PPbS₂.

Вычислено, %: С 45.40; Н 6.01; Р 4.50; Pb 30.12; S 9.32.

Реакция аммониевой соли О-(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **30б с дифенилдихлорплюмбаном **8****

К раствору 0.8 г (1.7 ммоль) аммониевой соли О-(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **30б** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.37 г (0.85 ммоль) дифенилдихлорплюмбана **8**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.9 г (82 %) бис[S-О-(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато]дифенилплюмбана **34а**. Т. пл. 71-72 °С. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν, см⁻¹): 3623 ср ν (H-O, Ar); 3048 о. сл ν (≡C-H, Ar); 1563 ср, 1462 с ν (C≡C, Ar); 1430 с δ (CH₃ as); 1377 ср, 1364 ср δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1085 с ν [(P)O-C]; 959 ср ν (OC-C); 610 ср ν (P=S); 516 ср ν (P-S), 444 ср ν (PbPh₂ as). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 1.26 д [12H, (CH₃)₂CH, ³J_{HH} 6.7]; 1.43 уш. с [36H, (CH₃)₃C-Ar]; 2.29 с (6H, CH₃); 3.18 септ. (2H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} 6.7); 6.591 с (2H, C₆H^{6,6'}) и 6.592 с (2H, C₆H^{6,6'}); 6.745 д (2H, C₆H^{4,4'}, ³J_{HH} 7.6) и 6.746 д (2H, C₆H^{4,4'}, ³J_{HH} 7.6); 7.09 д (2H, C₆H^{3,3'}, ³J_{HH} 7.6); 7.31, 7.42 и 7.52 три м [10H, (C₆H₅)₂Pb]; 7.82 д (4H, C₆H₂^{2,6'}-P, ³J_{PH} 11.1). Спектр ЯМР ³¹P-¹H (C₆H₆) δ_P, м.д.: 100.4.

Найдено, %: С 57.37; Н 6.40; Р 4.78; Pb 16.59; S 10.28. C₆₀H₇₈O₄P₂PbS₄.

Вычислено, %: С 57.16; Н 6.24; Р 4.91; Pb 16.44; S 10.17.

Реакция аммониевой соли О-(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **30б с триэтилхлорплюмбаном **7а****

К раствору 0.8 г (1.7 ммоль) аммониевой соли О-(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой кислоты **30б** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.58 г (1.7 ммоль) триэтилхлорплюмбана **7а**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.0 г (79 %) S-триэтилплюмбил-О-(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоната **34б**. Т. пл. 65-66 °С. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 3631 ν (О-Н, Аг); 1577 ν , 1503 ν , 1461 ν (C[≡]C, Аг); 1429 δ (CH₃ as); 1377 ν , 1344 δ [(CH₃)₂C гем. s]; 1085 ν [(P)O-C]; 958 ν (O-C, OC-C), 611 ν (P=S), 568 ν (P-S), 460 ν (Pb-S). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ _H, м.д., J, Гц): 1.25 д [6H, (CH₃)₂C-цикл., ³J_{HH} 6.9], 1.43 с {18H, [(CH₃)₃C]₂Ar}, 1.80 т [9H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³J_{HH} 7.9), 2.21 к [6H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³J_{HH} 7.9), 2.29 с (3H, CH₃-цикл.); 3.17 септет [1H, (CH₃)CH-цикл., ³J_{HH} 6.9], 6.59 с (1H, H⁶-Ar), 6.74 д (1H, H⁴-Ar, ³J_{HH} 7.6), 7.09 д (1H, H³-Ar, ³J_{HH} 7.6), 7.73 д (2H, 2,6-C₆H₂P, ³J_{PH} 16.2). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ _P, м.д.: 100.2. Найдено, %: С 48.77; Н 6.35; Р 3.84; Pb 28.13; S 8.90. С₃₀H₄₉O₂PPbS₂. Вычислено, %: С 48.43; Н 6.64; Р 4.16; Pb 27.85; S 8.62.

Реакция диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{[4-(3-метилбутилокси)]фенилдитиофосфоновой} кислоты **35в с триметилхлорсиланом **4****

К раствору 0.7 г (1.0 ммоль) диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{[4-(3-метилбутилокси)]фенилдитиофосфоновой} кислоты **35в** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.23 г (2.0 ммоль) триметилхлорсилана **4** в 5 мл бензола. Смесь

нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.54 г (70 %) бис(S-триметилсилил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{[4-(3-метилбутилокси)]фенил}дитиофосфоната **36**. ИК спектр (жидкая плёнка, ν , см^{-1}): 3052 о. сл ν (C-H , Ar); 2957 с, 2933 с, 2872 ср ν (CH_3 as, s; CH_2 as, s; CH); 1596 о. с, 1569 ср, 1500 с, 1476 с ν ($\text{C}=\text{C}$, Ar); 1410 о. с δ (CH_3 as); 1257 о. с δ [$\text{CH}_3(\text{Si})$ s]; 1020 о. с ν [(P)O-C]; 1003 с, 986 с ν (OC-C); 852 о. с. ш р [$\text{CH}_3(\text{Si})$]; 695 ср ν (P=S); 541 ср ν (P-S, S-Si). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J, Гц): 0.09 с [18H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$]; 0.93 д [12H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1] и 0.95 д [12H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2]; 1.38-1.52 м (8H, CH_2CH_2); 1.81 септет [2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0]; 4.07 т (4H, OCH_2CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 6.5); 6.37 с (1H, $\text{C}_6\text{H}^2\text{O}_2$); 6.68 м (1H, $\text{C}_6\text{H}^5\text{O}_2$); 7.01 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_2^{3,5}\text{OC}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.9) и 7.02 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_2^{3,5}\text{OC}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.8); 7.07 д (2H, $\text{C}_6\text{H}_2^{4,6}\text{O}_2$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.9) и 7.08 д (2H, $\text{C}_6\text{H}_2^{4,6}\text{O}_2$, $^3J_{\text{HH}}$ 9.0). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 86.53 и 86.90 (1:1). Масс-спектр электрораспылительной ионизации, ацетон, m/z : 1363.7 $[\text{M} - 3\text{Me}]^+$.

Найдено, %: C 52.83; H 6.96; P 7.95; S 16.85; Si 7.49. $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{Si}_2$.

Вычислено, %: C 52.95; H 6.80; P 8.03; S 16.63; Si 7.28.

Реакция диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **35a с триэтилхлорплюмбаном **7a****

К раствору 0.5 г (0.7 ммоль) диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **35a** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.44 г (1.4 ммоль) триэтилхлорплюмбана **7a**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.7 г (77 %) бис(S-триэтилплюмбил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)дитиофосфоната] **37a**. Т. пл. 120-123 °С. ИК

спектр (в таблетке KBr, ν , cm^{-1}): 3623 cm^{-1} ν (O–H, Ar); 2956 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} (CH_3 as, s); CH_2 as, s); 1592 cm^{-1} , 1477 cm^{-1} ν ($\text{C}\equiv\text{C}$, Ar); 1429 о. с δ (CH_3 as); 1322 cm^{-1} δ (CH_3 as); 1027 cm^{-1} ν [(P)O–C]; 970 о. с ν (OC–C); 610 cm^{-1} ν (P=S); 569 cm^{-1} ν (P–S); 457 cm^{-1} ν (Pb–C). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 101.27. Масс-спектр электрораспылительной ионизации, ацетон, m/z : 1363.7 $[\text{M} + 3\text{H} + \text{Na} + \text{K}]^+$.

Найдено, %: С 42.52; Н 5.87; Р 4.56; Pb 31.77; S 9.91. $\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pb}_2\text{S}_4$.

Вычислено, %: С 42.57; Н 5.90; Р 4.77; Pb 31.93; S 9.88.

Реакция диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис(4-феноксифенил-дитиофосфоновой) кислоты **356** с триэтилхлорплюмбаном **7a**

К раствору 0.5 г (0.75 ммоль) диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис(4-феноксифенилдитиофосфоновой) кислоты **356** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.49 г (1.5 ммоль) триэтилхлорплюмбана **7a**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.7 г (78 %) бис(S-триэтилплюмбил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис[(4-феноксифенил)-дитиофосфоната] **376**. Т. пл. 55-56 °С. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , cm^{-1}): 1581 cm^{-1} ν ($\text{C}\equiv\text{C}$, Ar); 1460 о. с δ (CH_3 as); 1377 cm^{-1} δ (CH_3 as); 968 cm^{-1} ν [(P)O–C]; 629 cm^{-1} ν (P=S); 563 cm^{-1} ν (P–S); 480 cm^{-1} ν (Pb–C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 1.81 т [18H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0]; 2.21 к [12H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0]; 6.42 м (1H, $\text{C}_6\text{H}^2\text{O}_2$); 6.71 с (1H, $\text{C}_6\text{H}^5\text{O}_2$); 6.97 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_2^{4,6}\text{O}_2$); 7.09 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_2^{3,5}\text{O}$); 7.11 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_2^{3,5}\text{P}$); 7.23 д (2H, $\text{C}_6\text{H}^4\text{OC}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8); 7.42 и 7.43 два д (4H, $\text{C}_6\text{H}_2^{2,6}\text{OC}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.7); 7.79 д. д (4H, $\text{C}_6\text{H}_2^{2,6}\text{P}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.5, $^3J_{\text{PH}}$ 13.5) и 8.02 д. д (4H, $\text{C}_6\text{H}_2^{2,6}\text{P}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.4, $^3J_{\text{PH}}$ 14.0). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 99.59

Найдено, %: С 41.32; Н 4.18; Р 5.21; Pb 33.67; S 10.21. $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pb}_2\text{S}_4$.

Вычислено, %: С 41.16; Н 4.28; Р 5.05; Pb 33.82; S 10.47.

Реакция диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{[4-(3-метилбутилокси)]фенилдитиофосфоновой} кислоты **35в с триэтилхлорплюмбаном **7а****

К раствору 0.7 г (1.0 ммоль) диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{[4-(3-метилбутилокси)]фенилдитиофосфоновой} кислоты **35в** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.7 г (2.0 ммоль) триэтилхлорплюмбана **7а**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.9 г (69 %) бис(S-триэтилплюмбил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{[4-(3-метилбутилокси)фенил]дитиофосфоната} **37в**. Т. пл. 158-160 °С. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 3051 о. сл ν (C-H, Ar); 1660 ср, 1592 ср ν (C=C, Ar); 1451 о. с δ (CH₃ as); 1409 о. с δ (CH₃ as); 1000 ср ν [(P)O-C]; 967 ср ν (OC-C); 615 ср ν (P=S); 561 ср ν (P-S); 471 сл ν (Pb-C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J, Гц): 0.94 д [12H, (CH₃)₂CH, ³J_{HH} 7.2] и 0.95 д [12H, (CH₃)₂CH, ³J_{HH} 7.2]; 1.14 т [18H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³J_{HH} 7.0]; 1.39-1.50 м (8H, CH₂CH₂); 1.78 к [12H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³J_{HH} 7.0]; 1.82 м [2H, CH(CH₃)₂]; 4.08 т (4H, OCH₂CH₃, ³J_{HH} 6.5); 6.32 д (1H, C₆H₂O₂, ⁴J_{HH} 2.3) и 6.33 д (1H, C₆H₂O₂, ⁴J_{HH} 2.3); 6.83 м (1H, C₆H⁵O₂); 6.97 д (4H, C₆H₂^{3,5}OC, ³J_{HH} 8.0) и 6.99 д (4H, C₆H₂^{3,5}OC, ³J_{HH} 8.5); 7.70 м (2H, C₆H₂^{4,6}O₂); 7.87 д (4H, C₆H₂^{2,6}P, ³J_{HH} 8.9, ³J_{PH} 13.8) и 7.89 д (4H, C₆H₂^{2,6}P, ³J_{HH} 8.9, ³J_{PH} 13.8). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ_P , м.д.: 103.6.

Найдено, %: С 39.52; Н 5.57; Р 5.26; Pb 34.37; S 10.71. C₄₀H₆₄O₄P₂Pb₂S₄.

Вычислено, %: С 39.59; Н 5.32; Р 5.10; Pb 34.15; S 10.57.

Реакция диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис[этоксид-2-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой)] кислоты **38а с триэтилхлорплюмбаном **7а****

К раствору 0.5 г (0.6 ммоль) диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис[этоксид-2-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой)] кислоты

38a в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.4 г (1.2 ммоль) триэтилхлорплюмбана **7a**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.63 г (76 %) бис(S-триэтилплюмбил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис[этоксид-2-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоната)] **39a**. Т. пл. 84-86 °С. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 3627 ν (О-Н, Ar); 3009 о. сл ν (≡C-H, Ar); 1591 ν , 1491 ν (C≡C, Ar); 1459 о. с, 1429 с δ (CH₃ as); 1376 ν δ (CH₃ as); 1043 ν ш ν [(P)O-C]; 951 с ν (OC-C); 640 ν (P=S); 565 ν (P-S); 458 сл ν (Pb-C). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ_P , м.д.: 100.0. Найдено, %: С 43.52; Н 6.37; Р 4.26; Pb 28.67; S 9.51. C₅₀H₈₄O₆P₂Pb₂S₄. Вычислено, %: С 43.33; Н 6.11; Р 4.47; Pb 29.90; S 9.26.

**Реакция диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис-
[этоксид-2-(4-феноксифенилдитиофосфоновой)] кислоты **38б** с
триэтилхлорплюмбаном **7a****

К раствору 0.5 г (0.65 ммоль) диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис[этоксид-2-(4-феноксифенилдитиофосфоновой)] кислоты **38б** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.43 г (1.3 ммоль) триэтилхлорплюмбана **7a**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.72 г (85 %) бис(S-триэтилплюмбил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис[этоксид-2-(4-феноксифенилдитиофосфоната)] **39б**. ИК спектр (жидкая плёнка, ν , см⁻¹): 3036 о. сл ν (≡C-H, Ar); 2927 ν , 2870 ν (CH₂ as, s); 1583 о. с, 1488 о. с ν (C≡C, Ar); 1040 с ν [(P)O-C]; 950 ν ш ν (OC-C); 622 ν (P=S); 545 ν (P-S); 406 ν (Pb-C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., *J*, Гц): 1.81 т [18H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³*J*_{HH} 7.8]; 2.21 к [12H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³*J*_{HH} 7.8]; 3.97 т (4H, ArOCH₂CH₂O, ³*J*_{HH} 4.9) и 4.99 т (4H, ArOCH₂CH₂O, ³*J*_{HH} 5.0); 4.24 и 4.50 два м (4H, POCH₂CH₂O); 6.54 м (1H, C₆H²O₂);

6.93 м (1H, C₆H⁵O₂); 7.01-7.04 м (4H, C₆H₂^{3,5}O; 2H, C₆H₂^{4,6}O₂); 7.05 и 7.07 два д (4H, C₆H₂^{3,5}P, ³J_{HH} 7.6); 7.22 д (2H, C₆H⁴OC, ³J_{HH} 7.8); 7.40 м (4H, C₆H₂^{2,6}OC); 7.90 м (4H, C₆H^{2,6}P). Спектр ЯМР ³¹P-¹H} (C₆H₆) δ_P, м.д.: 99.2.

Найдено, %: С 42.16; Н 4.87; Р 4.66; Pb 31.57; S 9.91. C₄₆H₆₀O₆P₂Pb₂S₄.

Вычислено, %: С 42.06; Н 4.60; Р 4.72; Pb 31.55; S 9.76.

**Реакция диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис-
{этокси-2-[4-(3-метилбутилокси)фенилдитиофосфоновой]} кислоты **38в**
с триэтилхлорплюмбаном **7а****

К раствору 0.7 г (0.9 ммоль) диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{этокси-2-[4-(3-метилбутилокси)фенилдитиофосфоновой]} кислоты **38в** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 0.62 г (1.8 ммоль) триэтилхлорплюмбана **7а**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.96 г (80 %) бис(S-триэтилплюмбил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{этокси-2-[4-(3-метилбутилокси)фенилдитиофосфоната **39в**. ИК спектр (жидкая плёнка, ν, см⁻¹): 3088 о. с, 3067 о. сл, 3030 о. сл ν (C[≡]-H, Ar); 2956 с, 2926 о. с, 2859 с ν (CH₃ as, s; CH₂ as, s); 1611 с. ш, 1569 пл ν (C[≡]-C, Ar); 1450 о. с δ (CH₃ as); 1385 ср δ (CH₃ as); 1092 о. с. ш, 1076 о. с. ш ν [(P)O-C]; 617 ср ν (P=S); 558 ср ν (P-S); 413 ср ν (Pb-C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 0.92 д [12H, (CH₃)₂CH, ³J_{HH} 7.0] и 0.93 д [12H, (CH₃)₂CH, ³J_{HH} 7.0]; 1.40 м (8H, CCH₂CH₂C); 1.77 м [2H, CH(CH₃)₂]; 1.79 т [18H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³J_{HH} 7.9]; 2.19 к [12H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³J_{HH} 7.9]; 3.96 т (4H, ArOCH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} 6.6) и 3.97 т (4H, ArOCH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} 6.6); 4.19 м (4H, ArOCH₂CH₂OP, ³J_{HH} 5.1) и 4.32 м (4H, ArOCH₂CH₂OP, ³J_{HH} 5.5); 4.45 д. т (4H, POCH₂CH₂O, ³J_{HH} 5.5, ³J_{PH} 11.1); 6.49 с (1H, C₆H²O₂); 6.71 м (1H, C₆H⁵O₂); 6.90 д (4H, C₆H₂^{3,5}OC, ³J_{HH} 8.9) и 6.91 д (4H, C₆H₂^{3,5}OC, ³J_{HH} 8.6); 7.11 д (2H, C₆H₂^{4,6}O₂, ³J_{HH} 8.1) и 7.15 д (2H, C₆H₂^{4,6}O₂, ³J_{HH} 7.0); 7.89 д. д (4H, C₆H₂^{2,6}P, ³J_{HH} 8.9, ³J_{PH} 14.2). Спектр ЯМР ³¹P-¹H} (C₆H₆) δ_P, м.д.: 100.5.

Найдено, %: С 40.52; Н 5.87; Р 4.56; Рb 31.67; S 9.91. $C_{44}H_{72}O_6P_2Pb_2S_4$.

Вычислено, %: С 40.60; Н 5.58; Р 4.76; Рb 31.84; S 9.85.

**Реакция диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис-
{этоксид-2-[4-(3-метилбутилокси)фенилдитиофосфоновой]} кислоты **38в**
с триметилхлорсиланом **4****

К раствору 0.7 г (0.9 ммоль) диаммониевой соли О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис{этоксид-2-[4-(3-метилбутилокси)фенилдитиофосфоновой]} кислоты **38в** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.2 г (1.8 ммоль) триметилхлорсилана **4** в 5 мл бензола. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 0.6 г (86 %) бис{(S-триметилсилил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бисэтоксид-2-[4-(3-метилбутилокси)фенил]дитиофосфоната} **39г**. ИК спектр (жидкая плёнка, ν , cm^{-1}): 3068 о. сл, 3036 о. сл ν ($C\equiv C$, Ar); 2956 с, 2935 с, 2871 ср ν (CH_3 as, s; CH_2 as, s); 1596 о. с, 1570 пл, 1498 с ν ($C\equiv C$, Ar); 1467 ср, 1454 ср δ (CH_3 as); 1407 ср δ (CH_3 as); 1258 о. с δ [$CH_3(Si)$ s]; 1043 о. с. ш ν [(P)O—C]; 959 с ν (OC—C); 853 ср ρ [$CH_3(Si)$]; 692 ср ν (P=S); 541 ср ν (P—S, S—Si). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0.31 с [18H, $(CH_3)_3Si$]; 0.94 д [12H, $(CH_3)_2CH$, $^3J_{HH}$ 6.7] и 0.96 д [12H, $(CH_3)_2CH$, $^3J_{HH}$ 7.1]; 1.43 м (8H, $CCCH_2CH_2C$); 1.81 м [2H, $CH(CH_3)_2$]; 4.01 т (4H, $ArOCH_2CH_2CH_2$, $^3J_{HH}$ 6.7); 4.25 м (4H, $ArOCH_2CH_2OP$); 4.55 м (4H, $POCH_2CH_2O$); 6.46 м (1H, $C_6H^2O_2$); 6.74 м (1H, $C_6H^5O_2$); 6.91, 6.92, 6.93 и 6.94 четыре д (4H, 3,5- C_6H_2OC , $^3J_{HH}$ 8.8); 7.16, 7.18, 7.19 и 7.21 четыре д (2H, $C_6H_2^{4,6}O_2$, $^3J_{HH}$ 8.1); 7.83 д. д (4H, $C_6H_2^{2,6}P$, $^3J_{HH}$ 8.5, $^3J_{PH}$ 14.2). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1H\}$ (C_6H_6) δ_P , м.д.: 88.4. Масс-спектр MALDI TOF, матрица – *n*-нитроанилин, ацетон, m/z : 857.7 $[M]^+$, 846.1 $[M - Me]^+$.

Найдено, %: С 52.98; Н 6.99; Р 7.12; S 15.04; Si 6.43. $C_{38}H_{60}O_6P_2S_4Si_2$.

Вычислено, %: С 53.12; Н 7.04; Р 7.21; S 14.93; Si 6.54.

Реакция диаммониевой соли О,О'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты 40 с трифенилхлоргерманом 5

К раствору 0.7 г (0.9 ммоль) диаммониевой соли О,О'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **40** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли 0.6 г (1.8 ммоль) трифенилхлоргермана **5**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.0 г (83 %) О,О'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-S-трифенилгермилдитиофосфоната) **41**. Т. пл. 77-78 °С. $[\alpha]_D^{20} -0.9^\circ$ (с 1.3, C₆H₆). ИК спектр (таблетка в KBr, ν , см⁻¹): 3621 ν (O-H, Ar); 3069 о.сл, 3050 о. сл ν (=C-H, Ar); 2956 о. с, 2914 пл, 2874 ν (CH₃ as, s; CH); 1746 ν (O-C=O); 1681 ν , 1585 ν , 1482 ν (C=C, Ar); 1430 о. с δ (CH₃ as); 1144 ν [(P)O-C]; 696 о. с ν (P=S); 610 ν (P-S); 463 ν (GePh₃ as). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J, Гц): 1.35 и 1.38 два с [36H, (CH₃)₃C-Ar]; 3.88 с [6H, CH₃(O)CO]; 5.22 д (2H, POCH-CHOP, ³J_{PH} 19.8); 7.41-7.50 м [30H, (C₆H₅)₃P]; 7.64 д (4H, 2,6-C₆H₂P, ³J_{PH} 16.6). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ_P , м.д.: 84.7.

Найдено, %: C 60.70; H 5.61; Ge 10.15; P 4.77; S 9.50. C₇₀H₈₀Ge₂O₈P₂S₄.

Вычислено, %: C 60.71; H 5.82; Ge 10.49; P 4.47; S 9.26.

Реакция диаммониевой соли О,О'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты 40 с триэтилхлорплюмбаном 7а

К раствору 0.7 г (0.9 ммоль) диаммониевой соли О,О'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **40** в 15 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли 0.6 г (1.8 ммоль) тонкоизмельченного

твёрдого триэтилхлорплюмбана **7a**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С, выдержали ~12 ч при 20 °С и фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.0 г (83 %) О,О'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-S-триэтилплюмбилдитиофосфоната) **42**. Т. пл. 109-110 °С. $[\alpha]_D^{20} +3^\circ$ (с 0.2, C₆H₆). ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 3623 ν (O-H, Ar); 2924 о. с, 2855 ν (CH₃ as, s; CH₂ as, s; CH); 1744 ν (O-C=O); 1580 ν , 1462 ν (C=C, Ar); 1377 ν δ (CH₃ s); 1062 ν [(P)O-C]; 644 ν (P=S); 527 ν (P-S); 440 ν (Pb-C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J, Гц): 1.67 т [18H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³J_{HH} 5.2]; 2.15 к [12H, (CH₃CH₂)₃Pb, ³J_{HH} 5.2]; 2.18 уш. с [36H, (CH₃)₃C-Ar]; 3.18 с [6H, CH₃(O)CO]; 5.80 м (2H, POCH-CHOP); 7.90 д (4H, 2,6-C₆H₂P, ³J_{PH} 16.0). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ_P , м.д.: 106.4.

Найдено, %: С 40.78; Н 6.13; Р 4.84; Pb 30.62; S 9.22. C₄₆H₈₀O₈P₂Pb₂S₄.

Вычислено, %: С 40.45; Н 5.90; Р 4.54; Pb 30.34; S 9.39.

Реакция диаммониевой соли О,О'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **40 с трифенилхлорплюмбаном **7б****

К раствору 0.7 г (0.9 ммоль) диаммониевой соли О,О'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **40** в 20 мл безводного бензола при 20 °С в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли 0.77 г (1.8 ммоль) трифенилхлорплюмбана **7б**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С и выдержали ~12 ч при 20 °С. Смесь фильтровали. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.3 г (93 %) О,О'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-S-трифенилплюмбилдитиофосфоната) **43**. Т. пл. 86-87 °С. $[\alpha]_D^{20} +16^\circ$ (с 0.4, C₆H₆). ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см⁻¹): 3115 ν (O-H, Ar); 3020 о. сл ν (=C-H, Ar); 2940 о. с, 2926 о. с, 2855 ν (CH₃ as, s; CH); 1770 ν , 1740

ср ν (O-C=O); 1569 ср, 1463 ср ν (C=C, Ar); 1408 ср δ (CH₃ as); 1377 ср δ (CH₃ s); 1061 ср ν [(P)O-C]; 679 ср ν (P=S); 520 ср ν (P-S); 439 ср ν (Pb-C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 1.32 с [36H, (CH₃)₃C-Ar]; 2.16 м (HO-Ar); 3.69 с [6H, CH₃(O)CO]; 5.32 д (2H, POCH-CHOP, ³ J_{PH} 16.6); 7.4-7.8 м [30H, (C₆H₅)₃P]; 8.3 д (4H, 2,6-C₆H₂P, ³ J_{PH} 16.6). Спектр ЯМР ³¹P-¹H (C₆H₆) δ_P , м.д.: 105.4.

Найдено, %: С 50.53; Н 4.77; Р 3.99; Pb 24.88; S 7.82. C₇₀H₈₀O₈P₂Pb₂S₄.

Вычислено, %: С 50.83; Н 4.88; Р 3.75; Pb 25.05; S 7.75.

Реакция диаммониевой соли 1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты 44 с триметилхлорсиланом 4

К суспензии 4.1 г (5.2 ммоль) диаммониевой соли 1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты 44 в 20 мл безводного бензола в токе сухого аргона прибавляли по каплям раствор 1.13 г (10.4 ммоль) триметилхлорсилана 4 в 5 мл бензола. Смесь нагревали 3 ч при 80 °С при перемешивании и выдерживали ~12 ч при 20 °С. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 4.0 г (85 %) бис(триметилсилилового) эфира 1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты 45. ИК спектр (жидкая плёнка, ν , см⁻¹): 3622 с ν (O-H); 2959 о. с, 2900 с, 2874 с ν (CH₃ as, s; CH₂ as, s); 1580 ср, 1479 ср ν (C[≡]C, Ar); 1430 о. с δ (CH₃ as); 1323 с δ (CH₃ s); 1254 с δ [CH₃(Si) s]; 1036 о. с. о. ш ν [(P)O-C]; 958 с ν (OC-C, O-C); 658 с ν (P=S); 505 ср ν (P-S, S-Si). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 0.09 с (18H, (CH₃)₃Si); 1.48 с [36H, (CH₃)₃C]; 1.49 с [36H, (CH₃)₃C]; 3.76 с (4H, COCH₂CH₂OC); 3.78 м (4H, POCH₂CH₂O); 3.85 м (4H, POCH₂CH₂O); 5.75 (м, 2H, O-H); 7.85 д (4H, C₆H₂P, ³ J_{PH} 12.1). Спектр ЯМР ³¹P-¹H (C₆H₆) δ_P , м.д.: 88.9.

Найдено, %: С 53.24; Н 8.06; Р 6.93; S 14.49; Si 6.25. C₄₀H₇₂O₆P₂S₄Si₂.

Вычислено, %: С 53.66; Н 8.11; Р 6.92; S 14.33; Si 6.27.

Реакция диаммониевой соли 1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты 44 с трифенилхлоргерманом 5

К суспензии 2.0 г (2.5 ммоль) диаммониевой соли 1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **44** в 50 мл безводного бензола в токе сухого аргона прибавляли порциями 1.7 г (5.0 ммоль) трифенилхлоргермана **5**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С при перемешивании и выдерживали ~12 ч при 20 °С. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием. Фильтрат упаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. В остатке получено 2.5 г (71 %) бис(трифенилгермил)-1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоната) **46**. ИК спектр (жидкая плёнка, ν , см^{-1}): 3622 с ν (O-H); 3068 сл, 3087 сл ν (=C-H, Ar); 2959 с, 2873 с ν (CH_3 as, s; CH_2 as, s); 1582 ср, 1481 с ν (C=C, Ar); 1431 о. с δ (CH_3 as); 1036 о. с. ш ν [(P)O-C]; 953 с. ш ν (OC-C); 680 с, 687 с ν (P=S); 504 ср ν (P-S); 461 о. с ν (GePh_3 as); 409 ср ν (Ge-S). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 1.51 с [36H, (CH_3) $_3\text{C}$]; 3.76 с (4H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}$); 3.88 т (4H, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.27 м (4H, POCH_2CH_2); 5.65 м (2H, O-H); 7.50 и 7.73 два м [30H, (C_6H_5) $_3\text{Ge}$]; 7.93 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$, $^3J_{\text{PH}}$ 15.5). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 93.5.

Найдено, %: C 61.66; H 6.59; Ge 10.54; P 4.65; S 9.54. $\text{C}_{70}\text{H}_{84}\text{Ge}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4$.

Вычислено, %: C 61.96; H 6.24; Ge 10.70; P 4.57; S 9.45.

Реакция диаммониевой соли 1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты 44 с триметилхлорстаннаном 6

К суспензии 2.0 г (2.5 ммоль) диаммониевой соли 1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **44** в 50 мл безводного бензола в токе сухого аргона при 80 °С прибавляли порциями 1.0 г (5.0 ммоль) триметилхлорстаннана **6**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С при перемешивании и выдерживали ~12 ч при 20 °С. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием. Фильтрат выпаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. В остатке получено 1.4 г (52 %) бис(триметилстаннил)-

1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоната) **47**. ИК спектр (жидкая плёнка, ν , см^{-1}): 3622 с ν (O-H); 3090 сл, 3070 сл, 3034 сл ν (=C-H, Ar); 2959 о. с, 2912 с, 2874 с ν (CH_3 as, s; CH_2 as, s); 1581 ср, 1479 ср ν (C=C, Ar); 1429 о. с δ (CH_3 as); 1039 о. с. ш ν [(P)O-C]; 951 с. ш ν (OC-C); 680 ср, 656 ср ν (P=S); 557 ср, 538 ср, 504 ср ν (Sn-C as, P-S). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.66 с [18H, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$; д, $^2J_{117\text{Sn-Me}}$ 56.4]; 1.49 с [36H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$]; 3.69 с (4H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}$); 3.79 т (4H, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 5.0); 4.22 д. т (4H, POCH_2CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 5.2, $^3J_{\text{PH}}$ 9.5); 5.63 м (2H, O-H); 7.87 д (2H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$, $^3J_{\text{PH}}$ 15.9). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (C_6H_6) δ_{P} , м.д.: 97.7.

Найдено, %: С 44.73; Н 6.45; Р 5.35; S 12.06; Sn 22.27. $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4\text{Sn}_2$.

Вычислено, %: С 44.62; Н 6.74; Р 5.75; S 11.91; Sn 22.05.

Реакция диаммониевой соли 1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **44 с трифенилхлорплюмбаном **76****

К суспензии 2.0 г (2.5 ммоль) диаммониевой соли 1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **44** в 50 мл безводного бензола в токе сухого аргона прибавляли порциями 2.4 г (5.0 ммоль) трифенилхлорплюмбана **76**. Смесь нагревали 2 ч при 80 °С при перемешивании и выдерживали ~12 ч при 20 °С. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием. Фильтрат выпаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40 °С. Оставшаяся масса затвердела при стоянии. Получено 3.0 г (73 %) бис(трифенилплюмбил)-1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоната) **48**. Т. пл. 64 °С. ИК спектр (суспензия в вазелиновом масле, ν , см^{-1}): 3622 с ν (O-H); 3088 сл, 3061 сл, 3036 сл ν (=C-H, Ar); 2958 о. с, 2873 с ν (CH_3 as, s; CH_2 as, s); 1570 с, 1476 с ν (C=C, Ar); 1430 о. с δ (CH_3 as); 1036 о. с. ш ν [(P)O-C]; 951 с. ш ν (OC-C); 692 ср, 680 ср ν (P=S); 558 ср, 508 ср ν (P-S); 442 с ν (PbPh_3 as). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 1.49 с [36H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$]; 3.64 м (4H, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.07 м (4H, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 4,5); 5.61 м (2H, O-H); 7.55, 7.73

и 7.86 три м [30H, (C₆H₅)₃Pb]; 7.86 д (4H, C₆H₂P, ³J_{PH} 20.4). Спектр ЯМР ³¹P-{¹H} (C₆H₆) δ_P, м.д.: 98.7.

Найдено, %: С 51.94; Н 5.50; Р 3.50; Pb 25.01; S 8.12. C₇₀H₈₄O₆P₂Pb₂S₄.

Вычислено, %: С 51.49; Н 5.21; Р 3.81; Pb 25.49; S 7.89.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования по синтезу S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиофосфорных, дитиофосфоновых и бисдитиофосфоновых кислот сформулированы следующие **выводы**:

1. Впервые разработаны методы синтеза оптически активных S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиокислот фосфора по реакции дитиофосфорилирования и дитиофосфонирования хлор-производных этих элементов аммониевыми солями дитиофосфорных, дитиофосфоновых и бисдитиофосфоновых кислот, полученных из энантиомерно чистых и рацемических монотерпеновых спиртов таких, как (*S*)-(-)-ментол, (*R*)-(+)-ментол, (1*S*)-эндо-(-)-борнеол и (1*R*)-эндо-(+)-фенхильный спирт, а также диметил-тартрата. На основе тимола в аналогичных реакциях синтезированы новые дитиофосфорилированные и дитиофосфонированные производные элементов 14 группы, содержащие фармакофорные группировки.

2. Получены новые тетраakis(дитиофосфонато)силаны, бис(дитиофосфонато)диметилсиланы, бис(дитиофосфонато)дифенилплюмбаны, тетраakis(дитиофосфато)силаны, бис(дитиофосфато)диметилсиланы и бис(дитиофосфато)дифенилплюмбаны в качестве продуктов полного замещения атомов хлора в реакциях тетрахлорсилана, диметилдихлорсилана и дифенилдихлорплюмбана с дитиофосфонатами и дитиофосфатами аммония на основе циклических монотерпеновых спиртов.

3. Впервые синтезированы S,S-дисилиловые и S,S-диплюмбиловые производные бисдитиофосфоновых кислот, в том числе оптически активные, на основе резорцина и его диэтоксилированного производного, (2*S*,3*S*)-(+)-диметилтартрата и триэтиленгликоля.

4. Антимикробная активность S-трифенилплюмбильного производного дитиофосфоновой кислоты на основе рацемического ментола вдвое превышает

активность дитиофосфоната с S-триэтилплюмбильным заметителем. Антимикробная активность S-триэтилплюмбидитиофосфоната, полученного из (R)-(+)-ментола, выше, чем S-триэтилплюмбидитиофосфоната на основе рацемического ментола. Наиболее широкий спектр антимикробного действия проявляют диплюмбилбисдитиофосфонаты на основе резорцинов, тогда как силиловые производные активностью не обладают. Диплюмбиловые производные дитиокислот фосфора показывают более высокую антимикробную активность по сравнению с моноплюмбиловыми производными.

Рекомендации и перспективы

Представленные в диссертационной работе методы синтеза S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиофосфорных, дитиофосфоновых и бисдитиофосфоновых кислот, в том числе оптически активных, на основе реакций дитиофосфорилирования энантиомерно чистых, рацемических и ароматических терпеновых спиртов, природных и синтетических диолов, биоактивных гидроксифенолов и их производных могут быть использованы в учебном процессе классических университетов для студентов, магистрантов и аспирантов и включены в учебные пособия по химии элементо-органических соединений.

Предложенные в диссертационной работе способы получения новых S-силиловых, S-гермиловых, S-станниловых и S-плюмбиловых производных дитиофосфорных, дитиофосфоновых и бисдитиофосфоновых кислот могут быть использованы в лабораторной практике при проведении научно-исследовательских работ.

Установленная антимикробная активность полученных в ходе диссертационной работы соединений представляет интерес для проведения дальнейших исследований с целью создания антимикробных препаратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haiduc, I. Coordination patterns of dithiophosphorus ligands / I. Haiduc // *Rev. Inorg. Chem.* – 1981. – V. 3. – P. 353-370.
2. Silvestru, C. Structural patterns in inorganic and organoantimony derivatives of oxo- and thiodiorganophosphorus ligands / C. Silvestru, I. Haiduc // *Coord. Chem. Rev.* – 1996. – V. 147. – P. 117-146.
3. Wasson, J. R. Transition metal dithio- and diselenophosphate complexes / J. R. Wasson, G. M. Woltermann, H. J. Stoclosa // *Forsch. Chem. Forsch.* – 1973. – B. 35. – S. 65-129.
4. Hahn, J. Trimethylsilyl- und Trimethylstannylester der Trithiophosphonsauren; Darstellung, Protolyse und weitere Reaktionen / J. Hahn, T. Nataniel // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1986. – B. 543, N 12. – S. 7-21.
5. Rao, R. J. Organosilicon (IV) O,O-alkylenedithiophosphates / R. J. Rao, G. Srivastava, R. C. Mehrotra // *Inorg. Chim. Acta.* – 1986. – V. 111. – P. 163-166.
6. Кутырев, Г. А. Металлоорганические производные бисдитиофосфоновых кислот / Г. А. Кутырев, В. Б. Михайлов, Р. А. Черкасов, В. В. Овчинников // IV Всесоюз. конф. по металлоорганической химии: Тез. докл. – Казань, 1988. – часть 3. – С. 149.
7. Rao, R. J. Organogermanium (IV) O,O-alkylene dithiophosphates / R. J. Rao // *Phosphorus, Sulfur, Silicon.* – 1990. – V. 53, N 1-4. – P. 203-209.
8. Drake, J. E. Synthesis and characterization of dimethyl- and trimethylgermane. Crystal structure of $\text{Me}_2\text{GeS}_2\text{POCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}_2$ / J. E. Drake, A. G. Mislankar, R. Ratnani // *Can. J. Chem.* – 1994. – V. 72, N 8. – P. 1830-1838.
9. Yadav, J. S. Metal and organometal complexes of oxy- and thiophosphorus acids. VIII. Reactions of O,O-diisopropyl and O,O-alkylene dithiophosphoric acids with titanium and tin tetrachloride / J. S. Yadav, R. K. Mehrotra, G. Srivastava // *Phosphorus, Sulfur, Silicon.* – 1991. – V. 62, N 1-4. – P. 159-175.

10. Singh, B. P. Synthesis and reactions of triorganotin dialkyldithiophosphates / B. P. Singh, G. Srivastava, R. C. Mehrotra // *J. Organomet. Chem.* – 1979. – V. 171, N 1. – P. 35-41.
11. Lefferts, J. L. Oxy and thio phosphorus acid derivatives of tin. 1. Triorganotin (IV) dithiophosphate esters / J. L. Lefferts, K. C. Molloy, J. J. Zuckerman, I. Haiduc, C. Guta, D. Ruce // *Inorg. Chem.* – 1980. – V. 19, N 6. – P. 1662-1672.
12. Pat. 2786812. USA. Noncorrosive lubricating oil / J. P. McDermott, N. J. Springfield // *Chem. Abstr.* – 1957. – V. 51. – N 14. - 10892f-n.
13. Rao, R. J. Triorganotin (IV) O,O-alkylene dithiophosphates / R. J. Rao, G. Srivastava, R. C. Mehrotra // *J. Organomet. Chem.* – 1983. – V. 258. – P. 155-161.
14. Rao, R. J. Diorganotin (IV) bis(O,O-alkylenedithiophosphates) / R. J. Rao, G. Srivastava, R. C. Mehrotra, B. S. Saraswat, J. Mason // *Polyhedron.* – 1984. – V. 3, N 4. – P. 485-490.
15. Rao, R. J. Monoorganotin (IV) O,O-alkylenedithiophosphates / R. J. Rao, G. Srivastava, R. C. Mehrotra // *Phosphorus, Sulfur.* – 1985. – V. 25. – P. 183-191.
16. Rao, R. J. Tri- and diphenyl lead (IV) O,O-alkylenedithiophosphates / R. J. Rao, H. Wankhade // *Phosphorus, Sulfur, Silicon.* – 1992. – V. 70, N 1-2. – P. 13-17.
17. Chadha, R. K. Preparation and crystal structures of tetrakis(O,O'-dimethyl dithiophosphato)digermanium, an unusual sulfur-bridged binuclear compound / R. K. Chadha, J. E. Drake, A. B. Sarkar // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26, N 17. – P. 2885-2888.
18. Chadha, R. K. Preparation, spectroscopic characterization, and crystal structures of triphenyl(O,O'-dimethyl dithiophosphato)germanium and diphenylbis(O,O'-dimethyl dithiophosphato)germanium / R. K. Chadha, J. E. Drake, A. B. Sarkar // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24, N 20. – P. 3156-3161.
19. Kumar, A. Synthesis and characterization of O,O'-ditolyl-S-silylphosphorodithiolates / A. Kumar, K. Kumar, S. K. Pandey // *Polish Journal of Chemistry.* – 2009. – V. 83. – P. 2097-2104.

20. Fild, M. Synthesis and properties of organogermanium and organotin dithiophosphonate complexes; crystal structures of $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{Cl})[(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)(\text{EtO})\text{PS}_2\text{-S, S}']$, $\text{Me}_2\text{Sn}[(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)(\text{MeO})\text{PS}_2\text{-S}]_2$, $\text{Me}_2\text{Sn}[(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)(\text{iPrO})\text{PS}_2\text{-S}]_2$, and $\text{Me}_2\text{Ge}\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}](\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)\text{PS}_2\text{-S}\}_2$ / M. Fild, O. Krueger, I. Silaghi-Dumitrescu, C. Thoene, A. Weinkauff // *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. – 2007. – V. 182. – P. 2283-2310.
21. Barrau, J. Dithiaphosphagermannes-1,3,2,4 et dithiaphosphadigermolanes-1,4,5,2,3 / J. Barrau, M. El Amine, G. Rima, J. Satgé // *Can. J. Chem.* – 1986. – V. 64, N 3. – P. 615-620.
22. Barrau, J. Synthesis et reactive de dithiadiphosphadigermine et -germinane nouveaux dithiophosphonates germanies cycliques / J. Barrau, G. Rima, J. Satgé // *Phosphorus, Sulfur, Silicon*. – 1995. – V. 107, N1-4. – P. 99-105.
23. Garcia, P. Synthesis and multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{119}Sn) NMR study of trimethyl- and triphenyltin(IV) with cyclic dithiophosphate ligands / P. Garcia, M. Lopez-Cardoso, M. del Carmen Perez-Redondo, P. Martinez-Salas, A. M. Coterovillagas, R. Cea-Olivares // *Revista de la Sociedad Quimica de Mexico*. – 2004. – V. 48. – P. 305-309.
24. Drake, J. E. Synthesis and spectroscopic characterization of dimethyl/di(n-butyl)tin(IV)bis(O,O'-ditolyl dithiophosphate) complexes. Crystal structures of $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-o})_2]_2$ and $\text{n-Bu}_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-o})_2]_2$ / J. E. Drake, C. Gurnani, M. B. Hursthouse, M. E. Light, M. Nirwan, R. Ratnani // *Organometallic Chemistry*. – 2007. – V. 21. – P. 539-544.
25. Srivastava, S. K. Synthesis, spectral characterization and reactivity of chloro diphenyltin(IV) dithiocomplexes having Sn-S bonds / S. K. Srivastava, R. S. Yadav, A. Gaur // *Journal of the Indian Chemical Society*. – 2005. – V. 82. – P. 964-966.
26. Srivastava, S. K. Synthesis and reactivity of triphenyltin(IV) compounds containing Sn-S bonds / S. K. Srivastava, Y. Pandey, S. B. Saxena // *Journal of the Indian Chemical Society*. – 2001. – V. 78. – P. 254-256.

27. Srivastava, S. K. Substituted diorganotin(IV) O,O'-alkylene dithiophosphates: synthesis and spectral aspects / S. K. Srivastava, S. Tomar, R. Rastogi, R. Saxena // *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. – 2010. – V. 185. – P. 634-640.
28. Yuan, F. Studies on mixed trialkyltin derivatives: preparation and biological activity of (2-phenyl-2-methylpropyl)dicyclohexyltin O,O'-dialkyldithiophosphates / F. Yuan, Y. Huang, Q. Xie // *Organometallic Chemistry*. – 2002. – V. 16. – P. 660-664.
29. Huang, Y.-Q. Synthesis and characterization of tris[(4-fluorophenyldimethylsilyl)methyl]tin O,O'-dialkyldithiophosphates / Y.-Q. Huang, Z.-G. Zhang, Q.-L. Xie // *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. – 2002. – V. 177. – P. 1271-1279.
30. Garcia y Garcia, P. Synthesis, multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{119}Sn) NMR and structure of new optically active organotin(IV). O,O'-di(-)-menthyldithiophosphates / P. Garcia y Garcia, M. del C. Perez-Redondo, P. Roman-Bravo, M.-A. Reyes-Gonzalez, I. Linzaga-Elizalde, M. Lopez-Cardoso, P. Martinez-Salas, G. Vargas-Pineda, Ave M. Coterio-Villegas, R. Cea-Olivares // *Main Group Chemistry*. – 2012. – V. 11. – P. 165-174.
31. Chaturvedi, A. Syntheses and properties of mixed ligand complexes of diorganotin (IV): part I. β -Deketonatodiorganotin dialkyl (or aryl) dithiophosphates and 1- β -diketonato-3-dialkyl dithiophosphato tetrabutyl distannoxanes / A. Chaturvedi, P.N. Nagar, G. Srivastava // *Phosphorus, Sulfur, silicon*. – 1992. – V. 70, N 3-4. – P. 303-315.
32. Bhasin, C. P. Synthesis and characterization of some novel dialkyldithiophosphate derivatives of macrocyclic complexes of Pb(II) having N_2S_2 potential donors in 14- to 20-membered rings / C. P. Bhasin, J. P. Patel, M. L. Desai // *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. – 2008. – V. 183. – P. 2509-2524.
33. Кутырев, Г. А. Взаимодействие дитиокислот фосфора с триметилсилилизотиоцианатом и -изотиоцианатом / Г. А. Кутырев, Р. Т. Нигаметзянов, Р. А. Черкасов, А. Н. Пудовик // *Журн. общ. химии*. – 1979. – Т. 49, № 4. – С. 724-727.

34. А. с. 631519 СССР. Способ получения смешанных ангидридов дитиофосфорной и дитиокарбаминовой кислот / Г. А. Кутырев, В. П. Какурина, Р. А. Черкасов, А. Н. Пудовик // Бюлл. изобр. – 1978. – № 41.
35. Lefferts, J. L. Oxy and thio phosphorus acid derivatives of tin, diorganotin (IV) bis(dithiophosphate) esters / J. L. Lefferts, K. C. Molloy, J. J. Zuckerman, I. Haiduc, C. Guta, D. Ruse // Inorg. Chem. – 1980. – V. 19, N 10. – P. 2861-2868.
36. Singh, B. P. Synthesis of diorganotin dialkyldithiophosphates / B. P. Singh, G. Srivastava, R. C. Mehrotra // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. – 1980. – V. 10, N 4. – P. 359-371.
37. Parulekar, C. S. Diorganotin(IV) dialkyldithiophosphates: synthesis and spectral studies of diorgano(hydroxo)tin(IV) dialkyldithiophosphates / C. S. Parulekar, V. K. Jain, T. Kesavadas // Phosphorus, Sulfur, Silicon. – 1989. – V. 46. – P. 145-151.
38. El-Khaddy, A. A. S. Reactions of monobutyltin oxide with dialkyl and alkylene dithiophosphoric acids: synthesis and spectral studies / A. A. S. El-Khaddy, R. K. Mehrotra, G. Srivastava // Phosphorus, Sulfur, Silicon. – 1992. – V. 69, N 1. – P. 137-145.
39. Черкасов, Р. А. Исследование строения и реакционной способности дитиокислот фосфора: автореф. дисс. ... д-р хим. наук / Черкасов Рафаэль Асхатович. – Казань, 1975. – 28 с.
40. El-Khaddy, A. A. S. Cleavage reactions of tetraalkyltin with diphenyl and alkylene dithiophosphoric acids / A. A. S. El-Khaddy, R. K. Mehrotra, G. Srivastava // Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem. – 1992. – V. 22, N 7. – P. 997-1014.
41. Овчинников, В. В. Протодеметаллирование тетраэтилсвинца (ТЭС) Циклодитиофосфатами / В. В. Овчинников, Г. Ш. Малкова, Ф. Х. Каратаева, Р. А. Черкасов // Сборник тезисов IV Всесоюзной конференции по металлоорганической химии. - Казань, 1988. – часть 3. – С. 149.
42. El-Araj, M. A. A. Reactions of tetra-P-tolytin with O,O-dialkyl and alkylene dithiophosphoric acids / M. A. A. El-Araj, A. A. S. El-Khaddy, O. S. M. Nasman // Main Group Metal Chemistry. – 2002. – V. 25. – P. 301-307.

43. Кутырев, Г. А. Взаимодействие тиолфосфатов с ртуть- и оловоорганическими соединениями / Г. А. Кутырев, А. В. Лыгин, А. А. Капура, Р. А. Черкасов, А. Н. Пудовик // Сборник тезисов Всесоюзного совещания «Металлоорганические соединения непереходных металлов в синтезе и катализе». – Пермь, 1983. – С. 59.
44. Fritz, G. Reaktionen von Silylphosphanen mit Schwefel / G. Fritz, G. Hanke D. // Z. anorg. allg. Chem. – 1986. – B. 537. – S. 17-30.
45. Molloy, K. C. Oxy and thio phosphorus acid derivatives of tin. Structural contrasts / K. C. Molloy, J. J. Zuckerman // Acc. Chem. Res. – 1983. – V. 16, N 10. – P. 386-392.
46. Roesky, H. W. Über Reaktionen des P_4S_{10} mit siliciumorganischen Verbindungen / H. W. Roesky, G. Remmers // Z. anorg. allg. Chem. – 1977. – B. 431. – S. 221-226.
47. Zeiss, W. Neue Thiaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidine / W. Zeiss, H. Henjes, D. Lux, W. Schwarz, H. Hess // Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem. – 1979. – B. 34B, N 9. – S. 1334-1336.
48. Roesky, H. W. Eine neuartige kovalente Azid-Reaktion in der Phosphorchemie / H. W. Roesky, M. Dietl // Angew. Chem. – 1973. – B. 85, N 10. S. 454.
49. Nizamov, I. S. New approaches to synthesis of phosphorus containing organothiosilicon and organothiotin (IV) compounds / I. S. Nizamov, V. A. Kuznetsov, L. A. Al'metkina // Abstracts of 8th Conference of Young Scientists on Organic and Bioorganic Chemistry. – Riga, 1991. – P. 76-77.
50. А. с. 1735300 СССР. Способ получения S-триметилсилиловых эфиров дитио- и тетратиофосфорных кислот / И. С. Низамов, В. А. Кузнецов, Э. С. Батыева, А. Н. Пудовик // Бюлл. изобр. – 1992. – № 19.
51. Nizamov, I. S. Convenient synthesis of S-trimethylsilyl esters of dithio- and tetra-thiophosphoric acids / I. S. Nizamov, V. A. Kuznetsov, E. S. Batyeva, V. A. Al'fonsov, A. N. Pudovik // Phosphorus, Sulfur, Silicon. – 1993. – V. 79, N 1-4. – P. 179-185.

52. Батыева, Э. С. Синтезы на основе фосфорорганических соединений - пути к созданию технологичных методов получения органических соединений / Э. С. Батыева, В. А. Альфонсов, О. Г. Синяшин, И. С. Низамов // Сборник тезисов XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Химические проблемы экологии. – Минск, 1993. – Т. 1. – С. 81-82.
53. А. с. 1735299 СССР. Способ получения S-триалкилстанниловых эфиров О,О-диалкилдитиофосфорных кислот / И. С. Низамов, В. А. Кузнецов, В. А. Альфонсов, Э. С. Батыева, А. Н. Пудовик // Бюлл. изобр. – 1992. – № 19.
54. Низамов, И. С. О-Диалкил-S-триалкилстаннилдитиофосфаты / И. С. Низамов, В. А. Кузнецов, Э. С. Батыева, В. А. Альфонсов, А. Н. Пудовик // Журн. общ. химии. – 1992. – Т. 62, № 7. – С. 1665-1666.
55. Nizamov, I. S. Facile methods of the synthesis of S-trialkylstannyl esters of dithio- and tetrathio phosphoric acids / I. S. Nizamov, V. A. Kuznetsov, E. S. Batyeva, V. A. Alfonsov, A. N. Pudovik // Heteroatom Chem. – 1993. – V. 4, N 4. – P. 379-382.
56. Низамов, И. С. S-Триалкилсилил- и станнил-4-метоксифенилтритио- и дитиофосфонаты / И. С. Низамов, В. А. Кузнецов, Э. С. Батыева, В. А. Альфонсов // Изв. АН. Сер. хим. – 1992. – № 10. – С. 2457-2458.
57. Пат. 2005723 Российская Федерация. Способ получения S-триалкилсилиловых и станниловых эфиров 4-метоксифенилдитио- или тритиофосфоновых кислот / И. С. Низамов, В. А. Кузнецов, Э. С. Батыева // Бюлл. изобр. – 1994. – № 1.
58. Nizamov, I. S. Reactions of dithioxo-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetanes with trialkylsilyl and stannyl derivatives / I. S. Nizamov, V. A. Kuznetsov, E. S. Batyeva, V. A. Al'fonsov, A. N. Pudovik // Heteroatom Chem. – 1994. – V. 5, N 2. – P. 107-111.
59. Пат. 2059645 Российская Федерация. Способ получения S-трифенилгермиловых эфиров диалкилдитио- и тетратиофосфорных кислот / И. С. Низамов,

- В. А. Кузнецов, Э. С. Батыева; заявка 1994 // Бюлл. изобр. – 1996. – № 3. – С. 108.
60. Пат. 2059644 Российская Федерация. Способ получения S-триметил- и трифенилгермиловых эфиров 4-метоксифенилдитио- и тритиофосфоновых кислот / И. С. Низамов, В. А. Кузнецов, Э. С. Батыева; заявка 1994 // Бюлл. изобр. – 1996. – № 3. – С. 108.
 61. Nizamov, I. S. Reactions of dithioxo-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -dithiadiphosphetanes with triorganolead derivatives / I. S. Nizamov, V. A. Kuznetsov, E. S. Batyeva // *Heteroatom Chem.* – 1997. – V. 8, N 4. – P. 323-327.
 62. Alfonsov, V. New sulfur, silicon and phosphorus containing reagents / V. Alfonsov, E. Batyeva, I. Nizamov // *Phosphorus, Sulfur, Silicon.* – 1997. – V. 120-121. – P. 381-382.
 63. Батыева, Э. С. Элементосодержащие производные тиокислот четырехкоординированного фосфора / Э. С. Батыева, И. С. Низамов // В кн. Юбилейный сборник избранных трудов членов Академии наук Республики Татарстан / Под ред. С. Г. Дьяконова. Казань: Фолиантъ, 2002. – С. 23-26.
 64. Nizamov, I. S. 2,4-N,N'-Bis(dialkylamido)-2,4-dithioxo-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -dithiadiphosphetanes / I. S. Nizamov, L. A. Al'metkina, V. A. Kuznetsov, E. S. Batyeva // *Phosphorus, Sulfur, Silicon.* – 1994. – V. 92. – P. 139-147.
 65. Nizamov, I. S. New methods of syntheses of silyl derivatives of phosphorus(V) thioacids on the basis of tetraphosphorus decasulfide, 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides and bis(trimethylsilyl)acetamide / I. S. Nizamov, A. E. Popovich, E. S. Batyeva, V. A. Alfonsov // *Heteroatom Chem.* 2000. – V. 11, N 4. – P. 276-280.
 66. Nizamov, I. S. Disilyl dithiophosphonates in the synthesis of open chain and cyclic organothiophosphorus compounds / I. S. Nizamov, G. G. Sergeenko, I. D. Nizamov, Ya. E. Popovich, R. N. Khaibullin, L. A. Al'metkina, B. E. Abalonin, E. S. Batyeva, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov // *Heteroatom Chem.* – 2004. – V. 15, N 3. – P. 225-232.

67. Rohdich, F. Isoprenoid biosynthetic pathways as anti-infective drug targets / F. Rohdich, A. Bacherl, W. Eisenreich // *Biochemical Society Transactions*. – 2005. – V. 33, N 4. – P. 785-791.
68. Davisson, V. J. Phosphorylation of isoprenoid alcohols / V. J. Davisson, A. B. Woodside, T. R. Neal, K. E. Stremler, M. Muehlbacher, C. D. Poulter // *J. Org. Chem.* – 1986. – V. 51, N 4. – P. 4768-4779.
69. Bruce, D. L. Polyisoprenyl phosphates in intracellular signalling / D. L. Bruce, N. A. Petasis, C. N. Serhan // *Nature*. – 1997. – V. 389. – P. 985-990.
70. Seemann, M. Isoprenoid biosynthesis via the methylerythritol phosphate pathway: accumulation of 2-C-methyl-D-erythritol 2,4-cyclodiphosphate in a *gcpE* deficient mutant of *Escherichia coli* / M. Seemann, N. Campos, M. Rodriguez-Concepcion, J.-F. Hoeffler, C. Grosdemange-Billiard, A. Boronath, M. Rohmer // *Tetrahedron Letters*. – 2002. – V. 43. – P. 775-778.
71. Shintou, T. Efficient method for the preparation of carboxylic acid alkyl esters or alkyl phenyl ethers by a new-type of oxidation-reduction condensation using 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone and alkoxydiphenylphosphines / T. Shintou, W. Kikuchi, T. Mukaiyama // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 2003. – V. 76. – P. 1645-1667.
72. Kolodiazhnyi, O. I. Asymmetric synthesis of organophosphorus compounds / O. I. Kolodiazhnyi // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1998. – V. 9. – P. 1279-1332.
73. Fields, S. C. Synthesis of natural products containing a C-P bond / S. C. Fields // *Tetrahedron*. – 1999. – V. 55. – P. 12237-12273.
74. Kenney, R. L. Reactions of terpenes with diethyl phosphonate under free radical conditions / R. L. Kenney, G. S. Fisher // *J. Org. Chem.* – 1974. – V. 39, N. 5. – P. 682-686.
75. Francois, H. Radical addition of phosphorus derivatives to pinene / H. Francois, R. Lalande // *C. r. Acad. sci., C.* – 1974. - V. 279, N. 3. – P. 117-119.
76. Vilkas, E. 1-Isopropyl-4,6-dimethyl-6-phospha(v)bicycle[3.1.1]hept-3-ene 6-oxide: a distorted phosphetan synthesized from α -pinene and the methylphosphonous dichloride-aluminium chloride complex; X-ray crystal and molecular structure / E.

- Vilkas, M. Vilkas, D. Joniaux // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* – 1978. – N. 3. – P. 125-126.
77. Awerbouch, O. 8-Phosphabicyclo[3.2.1]octanes–II: the synthesis and stereochemistry of 8-phosphabicyclo[3.2.1]oct-6-enes / O. Awerbouch, Y. Kashman // *Tetrahedron*. – 1975. – V. 31, N 1. – P. 33-34.
78. Kukhar, V. P. Aminophosphonic and aminophosphinic acids. Chemistry and biological activity / V. P. Kukhar, H. R. Hudson / J. Wiley. – Chichester, 2000. – 634 p.
79. Mathey, F. Phosphorus-carbon heterocyclic chemistry: the rise of a new domain / Pergamon. – Amsterdam, 2001. – 846 p.
80. Химия алкенов / Под ред. С. Патая, пер. с англ. / Химия. – Л., 1969. – 755 с.
81. Щукина, С. М. Реакции три- и пентахлоридов фосфора с моно- и бициклическими углеводородами / Светлана Михайловна Щукина // Автореферат дисс.... канд. хим. наук. – Казань, 2002. – 20 стр.
82. King, R. B. Poly(tertiary phosphines and arsines). 17. Poly(tertiary phosphines) containing terminal neomenthyl groups as ligands in asymmetric homogeneous hydrogenation catalysts / R. B. King, J. Bakos, C. D. Hoff, L. Marko // *J. Org. Chem.* – 1979. – V. 44, N 18. – P. 3095-3100.
83. Fisher, C. Asymmetric homogeneous hydrogenation with phosphine-rhodium complexes chiral both at phosphorus and carbon / C. Fisher, H. S. Mosher // *Tetrahedron Lett.* – 1977. – V. 18, N 29. – P. 2487-2490.
84. Kadyrov, R. Chiral diphosphine ligands based on camphor: synthesis and applications in asymmetric hydrogenations / R. Kadyrov, I. Z. Ilaldinov, J. Almena, A. Monsees, T. H. Riermeier // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – N 46. – P. 7397-7400.
85. Jones, S. Phosphorylation of alcohols with N-phosphoryl oxazolidinones employing copper(II) triflate catalysis / S. Jones, C. Smanmoo // *Org. Lett.* – 2005. – V. 7, N 15. – P. 3271-3274.

86. Corey, E. J. A new and highly enantioselective synthetic route to P-chiral phosphines and diphosphines / E. J. Corey, Z. Chen, G. J. Tanoury // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – V. 115, N 23. – P. 11000-11001.
87. Denmark, S. E. Asymmetric carboalkoxyalkylidenation with a chiral Horner-Wadsworth-Emmons reagent / S. E. Denmark, I. Rivera // J. Org. Chem. – 1994. – V. 59, N 23. – P. 6887-6889.
88. Колесник В. Д. Получение хиральных фосфорорганических соединений реакцией дибензилфосфиноксида с α,β -непредельными кетонами терпенового ряда / В. Д. Колесник, А. В. Ткачев // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 3. – С. 603-610.
89. Колесник, В. Д. Дибензилфосфиноксид и диэтилфосфит в реакциях с непредельными нитрилами, оксимами и кетонами / Василий Дмитриевич Колесник // Автореферат дисс.... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2002. – 19 с.
90. Kolesnik, V. D. Synthesis of diethyl oxo phosphonates from monoterpene ketones – carvone, pinocarvone and 2-carene-4-one / V. D. Kolesnik, M. M. Shakirov, A. V. Tkachev // Mendeleev Commun. – 1997. – N 4. – P. 141-143.
91. Богданов, А. В. Реакция камфорхинона с гексаэтилтриамидофосфитом в присутствии хлорида диэтиламмония / А. В. Богданов, В. Ф. Миронов, Н. Р. Хасиятуллина, Д. Б. Криволапов, И. А. Литвинов, А. В. Кучин, А. И. Коновалов // Всерос. науч. конф. “Химия и технология растительных веществ”: Тез. докл. – Сыктывкар, 2006. – С. 40.
92. Миронов, В. Ф. Особенности реакций эпоксидов 3-карена, лимонена и α -пинена с трифталатом трифенилфосфония / В. Ф. Миронов, А. Н. Карасева, В. В. Карлин, И. С. Кедров, Л. Е. Никитина, В. В. Племенков // Всерос. науч. конф. «Химия и технология растительных веществ»: Тез. докл. – Сыктывкар, 2006. – С. 132.
93. Колодяжный, О. И. Асимметрический синтез α -замещенных алкилфосфонатов на основе симметричных диалкилфосфитов / О. И. Колодяжный, Е. В.

- Гришкун, С. Шейко О. Демчук, О. Тоннессен, П. Джонс, Р. Шмутцлер // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 8. – С. 1588-1593.
94. Колодяжный, О. И. Асимметрический синтез α -замещенных алкилфосфонатов на основе симметричных диалкилфосфитов / О. И. Колодяжный, Е. В. Гришкун, С. Шейко О. Демчук, О. Тоннессен, П. Джонс, Р. Шмутцлер // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 8. – С. 1588-1593.
 95. Valentine, D. Jr. Asymmetric synthesis / D. Valentine, Jr. / Eds, J. D. Morrison, J. W. Scott / Academic Press – Orlando, San Diego, New York, 1984. – V. 4. – P. 267.
 96. Minowa, N. Asymmetric synthesis of (+)-phosphinothricin and (+)-2-amino-4-phosphonobutyric acid / N. Minowa, M. Hirayama, S. Fukatsu // Tetrahedron Lett. – 1984. – V. 25, N 11. – P. 1147-1150.
 97. Minowa, N. Asymmetric synthesis of (+)-phosphinothricin and related compounds by the Michael addition of glycine Schiff bases to vinyl compounds / N. Minowa, M. Hirayama, S. Fukatsu // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1987. – V. 60, N 5. – P. 1761-1766.
 98. Kolesnik, V. D. Transformation of myrtenoic acid nitrile to aminophospholene oxide by the reaction with dibenzylphosphine oxide: the X-ray structure of (1S*,2R*,6R*,8R*)-5-benzyl-9,9-dimethyl-5-oxo-4-phenyl-5-phosphatricyclo-[6.1.1.0^{2,6}]dec-3-en-3-ylamine / V. D. Kolesnik, T. V. Rybalova, Y. V. Gatilov, A. V. Tkachev // Mendeleev Commun. – 2001. – N 3. – P. 98-99.
 99. Колесник, В. Д. Реакция дибензилфосфиноксида с α,β -ненасыщенными нитрилами: синтез аминофосфоленоксидов / В. Д. Колесник, А. В. Ткачев // Изв. АН. Сер. хим. – 2002. – № 4. – С. 620-626.
 100. Echarri, R. A new reaction of tetrabutylammonium camphorsulfonate with P₄S₁₀. Synthesis and crystal structure of the first chiral tetrathiophosphate derivative / R. Echarri, I. Matheu, C. Claver, S. Castellón // Tetrahedron Lett. – 1997. – V. 38, N 36. – P. 6457-6460.

101. Альфонсов, В. А. P_4S_{10} – новый ахиральный реагент для определения энантиомерного состава хиральных спиртов / В. А. Альфонсов, Г. Г. Гарифзянова, М. Н. Димухаметов, А. А. Бредихин // Журн. общ. химии. – 1998. – Т. 68, № 3. – С. 517.
102. Feringa, B. L. ^{31}P N.M.R. Nonequivalence of diastereoisomeric O,O-dialkyl phosphorodithioates / B. L. Feringa // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1987. – N 9. – P. 695-696.
103. Pat. 2611728 (1952). USA Insecticidal compositions containing esters of diethyl dithiophosphoric acids / J. H. Barlett, H. W. Rudel, E. B. Cyphers // Chem. Abstr. – 1953. – V. 47, N 5. – 2930a.
104. Augustine, F. B. Esters of dithiophosphoric acids and terpenes / F. B. Augustine // Pat. US 2665295 (1954) // Chem. Abstr. – 1954. – V. 48, N 21. – 12807f.
105. Korpiun, O. Synthesis and absolute configuration of optically active phosphine oxides and phosphinates / O. Korpiun, R. A. Lewis, J. Chickos, K. Mislow // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, N 18. – P. 4842-4846.
106. Korpiun, O. A new route to the preparation and configurational correlation of optically active phosphine oxides / O. Korpiun, K. Mislow // J. Amer. Chem. Soc. – 1967. – V. 89, N 18. – P. 4784-4786.
107. Lewis, R. A. Direct configurational correlation of trialkyl- and triarylphosphine oxides / R. A. Lewis, K. Mislow // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – V. 91, N 25. – P. 7009-7012.
108. Farnham, W. B. Stereospecific alkylation of menthyl phenylphosphinate / W. B. Farnham, R. K. Murray, K. Mislow // J. Amer. Chem. Soc. – 1970. – V. 92, N 19. – P. 5809-5810.
109. DeBruin, K. E. A convenient preparation of simple optically active phosphinate esters and derivatives from the corresponding menthyl esters. Solvolysis of menthoxyphosphonium salts in trifluoroacetic acid / K. E. DeBruin // J. Org. Chem. – 1975. – V. 40, N 10. – P. 1523-1525.

110. DeBruin, K. E. Stereochemistry of the alkaline hydrolysis of dialkoxyphosphonium salts / K. E. DeBruin, K. Mislow // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – V. 91, N 26. – P. 7393-7397.
111. Bodalski, R. Synthesis and absolute configuration of diastereomeric menthyl benzylphosphinates / R. Bodalski, J. Koszuk // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. – 1989. – V. 44, N 1-2. – P. 99-102.
112. Vineyard, B. D. Asymmetric hydrogenation. Rhodium chiral bisphosphine catalyst / B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – V. 99, N 18. – P. 5946-5952.
113. Нестеров, В. В. Удобный метод определения оптимальной чистоты хиральных спиртов и аминов / В. В. Нестеров, Е. В. Гришкун, О. И. Колодяжный // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 12. – С. 2060-2061.
114. Herriott, A. W. Peroxy acid oxidation of phosphinothioates, a reversal of stereochemistry / A. W. Herriott // J. Amer. Chem. Soc. – 1971. – V. 92, N 13. – P. 3304-3305.
115. Lewis, R. A. Configurational correlation of phosphinates by nuclear magnetic resonance and optical rotatory dispersion / R. A. Lewis, O. Korpiun, K. Mislow // J. Amer. Chem. Soc. – 1967. – V. 89, N 18. – P. 4786-4787.
116. Lewis, R. A. Proton magnetic resonance spectra of menthyl phosphinates / R. A. Lewis, O. Korpiun, K. Mislow // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, N 18. – P. 4847-4853.
117. Хлебникова, Т. Б. Синтез хиральных фосфор- и азотсодержащих лигандов на основе превращений высших терпенов / Т. Б. Хлебникова // Автореферат. – Пермь, 2003. – 20 с.
118. Mamedova, V. L. Menthyl ent-16 α -dichlorophosphitobeyeran-19-oate as the first example of phosphorylated diterpenoid derivatives of the beyerane series / V. L. Mamedova, K. A. Nikitina, V. A. Mamedov, V. E. Kataev, V. A. Alfonsov // Mendeleev Commun. – 2005. – N 3. – P. 98-99.

119. Mamedova, V. L. The reaction of 15-halogen-isosteviol derivatives with trimethylphosphite / V. L. Mamedova, K. A. Nikitina, V. A. Mamedov, V. A. Alfonsov, O. N. Kataeva, V. E. Kataev // «Modern trends of organoelement and polymer chemistry» International Conference, dedicated to 50-th Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of organoelement compounds (INEOS) of RAS: Book of abstr. – Moscow, 2004. – P. 844.
120. Низамов, И. С. Пути фосформодифицирования природных изопреноидов. Фосфорилирование непредельных спиртов, их эфиров и цитраля / И. С. Низамов, Ф. Д. Ямбушев, И. Д. Низамов // Вест. Казанск. гос. педагог. ун-та. – 2004. – № 2. – С. 129-138.
121. Низамов, И. С. Фосфорилирование диенильных спиртов / И. С. Низамов, О. В. Большакова, И. Д. Низамов, Ф. Д. Ямбушев // Вест. Казанск. гос. педагог. ун-та. – 2005. – № 4. – С. 172-176.
122. Низамов, И. С. Нерил- и геранил(диэтил)фосфиты / И. С. Низамов, О. В. Большакова, И. Д. Низамов, Г. Г. Сергеенко, Ф. Д. Ямбушев, Э. С. Батыева // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, № 12. – С. 2055-2056.
123. Низамов, И. С. Синтез оптически активных О,О-ди-*L*-(-)- и О,О-ди-*D*-(+)-ментилдитиофосфорных кислот и их аммониевых солей / И. С. Низамов, А. В. Софронов, Л. А. Альметкина, Р. З. Мусин, Р. А. Черкасов // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 8. – С. 1401-1402.
124. Софронов, А. В. Оптически активные арилдитиофосфоновые кислоты и их соли на основе *L*-(-)-ментола и *D*-(+)-ментола / А. В. Софронов, Л. А. Альметкина, Е. Н. Никитин, И. С. Низамов, Р. А. Черкасов // Журн. орг. химии. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 304-305.
125. Nizamov, I. S. Phosphorylation of dienyl diprenoid alcohols / I. S. Nizamov, I. D. Nizamov, F. D. Yambushev, O. V. Bolshakova, G. G. Sergeenko, V. F. Mironov, E. S. Batyeva // Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements. – 2011. – V. 186, № 7. – P. 1436-1442.

126. Низамов, И. С. (1*S*)-эндо-(–)-Борнеол в синтезе оптических активных дитиокислот фосфора / И. С. Низамов, Г. Т. Габдуллина, Л. А. Альметкина, Р. Р. Шамилов, Э. С. Батыева, Р. А. Черкасов // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82. № 10. – С. 1753-1754.
127. Низамов, И. С. Хиральные дитиокислоты фосфора на основе (1*S*,2*S*,3*S*,5*R*)-(+)-изопинокамфеола. Синтез и фунгицидная активность / И. С. Низамов, Л. А. Альметкина, Г. Т. Габдуллина, Р. Р. Шамилов, А. В. Софронов, Л. Е. Никитина, С. А. Лисовская, Н. И. Глушко, Р. А. Черкасов // Изв. АН. Сер. хим. – 2012. – № 12. – С. 2347-2348.
128. Низамов, И. С. Тиофосфорилирование тимола с помощью сульфидов фосфора / И. С. Низамов, Г. Т. Габдуллина, Л. А. Альметкина, Р. Р. Шамилов, Р. А. Черкасов // Журн. орг. химии. – 2013. – Т. 49. № 1. – Р. 149-150.
129. Cherkasov, R. A. Dithiophosphoric and dithiophosphonic acids and their derivatives on the basis of thymol. Synthesis and antimicrobial activity. / R. A. Cherkasov, I. S. Nizamov, G. T. Gabdullina, L. A. Almetkina, R. R. Shamilov, A. V. Sofronov // Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements. – 2013. – V. 188. – P. 33-35.
130. Низамов, И. С. Аммониевые соли дитиофосфорной и дитиофосфоновой кислот на основе тимола / И. С. Низамов, Р. Р. Шамилов, Е. М. Мартьянов, Л. А. Альметкина, Р. А. Черкасов // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2013. – № 2 (1). – С. 89-93.
131. Альметкина, Л. А. (+)-Диметилтарtrat в синтезе оптически активных бис-арилдитиофосфоновых кислот / Л. А. Альметкина, И. С. Низамов, А. В. Софронов, Д. А. Теренжев, Р. А. Черкасов // Журн. орг. химии. – 2010. – Т. 46. № 10. – С. 1574-1575.
132. Almetkina, L. A. Monoterpenes, tartrates, hydroxyphenols, alcohols and amines with chiral centers in thiophosphorylation reactions / L. A. Almetkina, I. S. Nizamov, Ye. M. Martianov, G. T. Gabdullina, R. A. Cherkasov // Intern. congress on organic chemistry dedicated to the 150-th anniversary of the Butlerov's theory

- of chemical structure of organic compounds: Book of abstracts. – Kazan, September 18-23, 2011. – P. 419.
133. Габдуллина, Г. Т. Элементоорганические производные дитиофосфоновых и бисдитиофосфоновых кислот / Г. Т. Габдуллина, Д. А. Теренжев, Л. А. Альметкина, И. С. Низамов, Р. А. Черкасов // IX Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века": Тез. докл. – Казань, 7-8 декабря 2009. – С. 21.
134. Нифантьев, Э. Е. Спектроскопия ЯМР ^{31}P / Э. Е. Нифантьев, Л. К. Васянина – М., 1986. – 148 с.
135. Crutchfield, M. M. Topics in phosphorus chemistry. P^{31} Nuclear magnetic resonance / M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. Van Wazer / Eds. by M. Grayson, E. J. Griffith. New York, London, Sidney: Interscience publishers, a division of John Wiley and Sons. – 1967. – V. 5. – P. 492.
136. Шагидуллин, Р. Р. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений (интерпретированные спектрограммы) / Р. Р. Шагидуллин, А. В. Чернова, В. С. Виноградова, Ф. С. Мухаметов – М.: Наука, 1984. – 336 с.
137. Еремеева, Т. П. Спектры комбинационного рассеяния ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты и ее некоторых солей. / Т. П. Еремеева, И. А. Воронина // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. – 1976. – № 3. – С. 24-27.
138. Низамов, И. С. (1*S*)-эндо-(–)-Борнеол в синтезе оптических активных дитиокислот фосфора / И. С. Низамов, Г. Т. Габдуллина, Л. А. Альметкина, Р. Р. Шамилов, Э. С. Батыева, Р. А. Черкасов // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82. № 10. – С. 1753-1754.
139. Габдуллина, Г. Т. S-Элементоорганические производные дитиофосфорных кислот на основе оптически активных бициклических монотерпенолов / Г. Т. Габдуллина, Д. А. Теренжев, И. С. Низамов // X Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра

- Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и технологии XXI века»: Тез. докл. – Казань, КФУ, 28-29 марта 2011. – С. 29.
140. Низамов, И. С. Дитиофосфорные кислоты и их производные на основе терпенолов / И. С. Низамов, Г. Р. Сабирзянова, Е. М. Мартянов, Г. Т. Габдуллина, Л. А. Альметкина, Р. А. Черкасов // V Всероссийская конференция с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»: Материалы конференции – Барнаул, Алтайский гос. ун-т, 24-26 апреля 2012. – С. 177.
 141. Nizamov, I. S. Optically active dithiophosphates on the basis of bicyclic monoterpenols / I. S. Nizamov, L. A. Almetkina, Ye. M. Martianov, G. T. Gabdullina, R. A. Cherkasov // Intern. conf. “Renewable wood and plant resources: chemistry, technology, pharmacology, medicine”: Book of abstracts. – Saint-Petersburg, June 21-24, 2011. – P. 150-151.
 142. Nizamov, I. S. Silyl and plumbyl dithiophosphonates on the basis of terpenes / I. S. Nizamov, G. T. Gabdullina, L. A. Almetkina, Ye. M. Martianov // Intern. conf. “Renewable wood and plant resources: chemistry, technology, pharmacology, medicine”: Book of abstracts. – Saint-Petersburg, June 21-24, 2011. – P. 151-152.
 143. Cherkasov, R. A. Dithiophosphoric and dithiophosphonic acids and their derivatives on the basis of thymol. Synthesis and antimicrobial activity. / R. A. Cherkasov, I. S. Nizamov, G. T. Gabdullina, L. A. Almetkina, R. R. Shamilov, A. V. Sofronov // Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements. – 2013. – V. 188. – P. 33-35.
 144. Cherkasov, R. A. Dithiophosphoric and dithiophosphonic acids and their derivatives on the basis of thymol. Synthesis and antimicrobial activity / R. A. Cherkasov, I. S. Nizamov, G. T. Gabdullina, L. A. Almetkina, R. R. Shamilov, A. V. Sofronov // 19-th Intern. conf. on phosphorus chemistry: Book of abstracts. – Rotterdam, Netherlands, VU University, 8-12 July 2012. Poster 22.
 145. Габдуллина, Г. Т. Дитиофосфорная кислота и ее производные на основе тимола. Синтез и антимикробная активность / Г. Т. Габдуллина, Е. М.

- Мартьянов, Л. А. Альметкина, Р. Р. Шамилов, И. С. Низамов, Р. А. Черкасов // II Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов»: Тез. докл. – Сыктывкар, Коми научный центр УрО РАН, 14-16 мая 2012. – С. 40.
146. Габдуллина, Г. Т. Тиофосфорилированные производные тимола / Г. Т. Габдуллина, Г. Р. Сабирзянова, Е. М. Мартьянов, Р. Р. Шамилов, Л. А. Альметкина, И. С. Низамов, Р. А. Черкасов // XI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и технологии XXI века»: Тез. докл. – Казань, КФУ, 17 мая 2012. – С. 23.
147. Burilov, A. R. Thiophosphorylated resorcinol, calix[4]resorcinols and other hydroxyphenols / A. R. Burilov, I. S. Nizamov, L. A. Almetkina, Ye. M. Martianov, Ye. N. Nikitin, M. A. Pudovik, A. I. Konovalov // Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements. – 2011. – V. 186. № 4. – P. 894-895.
148. Nizamov, I. S. Reactions of 2,4-diaryl 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides with resorcinol and 1,3-bis(2-hydroxyethoxy)benzene / I. S. Nizamov, Ye. N. Nikitin, L. A. Almetkina, G. R. Sabirzyanova, A. R. Burilov, M. A. Pudovik // J. Sulfur Chem. – 2011. – V. 32. № 5. – P. 413-417.
149. Низамов, И. С. Реакция 2,4-диарил-1,3-дитиа-2,4-дифосфетан-2,4-дисульфидов с резорцином / И. С. Низамов, Л. А. Альметкина, Г. Р. Сабирзянова, Е. Н. Никитин, А. Р. Бурилов, М. А. Пудовик // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82. № 2. – С. 349-350.
150. Низамов, И. С. Бисдитиофосфоновые кислоты и их плюмбиловые производные на основе резорцина и 1,3-бис(2-гидроксиэтокси)бензола / И. С. Низамов, Е. Н. Никитин, Г. Р. Сабирзянова, Г. Т. Габдуллина, И. С. Захаров, А. Б. Маргулис, О. Н. Ильинская, А. Р. Бурилов, М. А. Пудовик // Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы химической науки и образования», посвященной 75-летию со дня

- рождения В.В. Кормачева: Сборник материалов – Чебоксары, Чувашский гос. ун-т им. И.Н. Ульянова, 19-20 апреля 2012. – С. 142-143.
151. Сабирзянова, Г. Р. Тиофосфорилированные производные резорцина и 1,3-бис(2-гидроксиэтокси)бензола / Г. Р. Сабирзянова, Е. Н. Никитин, Г. Т. Габдуллина, Л. А. Альметкина, Р. Р. Шамилов, И. С. Низамов, А. Р. Бурилов, М. А. Пудовик // XI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и технологии XXI века»: Тез. докл. – Казань, КФУ, 17 мая 2012. – С. 61.
152. Кутырев, Г. А. Синтез и свойства бисдитиофосфоновых кислот / Г. А. Кутырев, О. С. Королев, Н. Р. Сафиуллина, Э. Г. Яркова, О. Е. Лебедева, Р. А. Черкасов, А. Н. Пудовик // Журн. общ. химии. – 1986. – Т. 56, № 6. – С. 1227-1233.
153. Nizamov, I. S. Bisaryldithiophosphonic acids: synthesis and their reactions with organyl chlorosilanes, germanes, stannanes and plumbanes / I. S. Nizamov, G. T. Gabdullina, I. D. Nizamov, Ye. N. Nikitin, L. A. Al'metkina, R. A. Cherkasov // Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements. – 2010. – V. 185, № 4. – P. 732-742.
154. Альметкина, Л. А. Синтез и бактерицидная активность оптически активных арилфосфонодитиовых и бис(арилфосфонодитиовых) кислот, их аммониевых солей, гермиловых и плюмбиловых производных / Л. А. Альметкина, И. С. Низамов, А. В. Софронов, Г. Т. Габдуллина, Р. А. Черкасов, П. А. Гуревич, Б. П. Струнин, Л. Ф. Саттарова, В. А. Антипов // Химия растительного сырья. – 2011. – № 4. – С. 57-64.
155. Софронов, А. В. Хиральные спирты и гликоли в реакциях фосфорилирования / А. В. Софронов, М. А. Бочков, И. Д. Низамов, И. С. Низамов, Р. А. Черкасов // VIII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века": Тез. докл. – Казань, 2008. – С. 75.

156. Низамов, И. С. 1,8-Бис(трифенилплюмбил)-1,8-триэтиленоксибис-(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенилдитиофосфонат) / И. С. Низамов, Г. Т. Габдуллина, Л. А. Альметкина, И. Д. Низамов, Р. А. Черкасов // Журн. общ. химии. – 2008. – Т. 78, № 7. – С. 1228-1230.
157. PASS Inet [электронный ресурс]: Режим доступа: <http://195.178.207.233/PASS/>
158. Мельников, Н. Н. Пестициды и регуляторы роста растений / Н. Н. Мельников, К. В. Новожилов, С. Р. Белан – М., 1995. – 576 с.
159. Органикум. Практикум по органической химии – М.: Мир, 1979. – Т. 2. – 442 с.
160. Препаративная органическая химия – М.: Химия, 1964. – 908 с.
161. Кормачев, В. В. Лабораторный практикум по химии фосфорорганических соединений / В. В. Кормачев, В. А. Кухтин. – Чебоксары: Изд-во Чувашского университета, 1987. – 84 с.
162. Кормачев, В. В. Препаративная химия фосфора / В. В. Кормачев, М. С. Федосеев. – Пермь: Изд-во Института технической химии УрО РАН, 1992. – 457 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

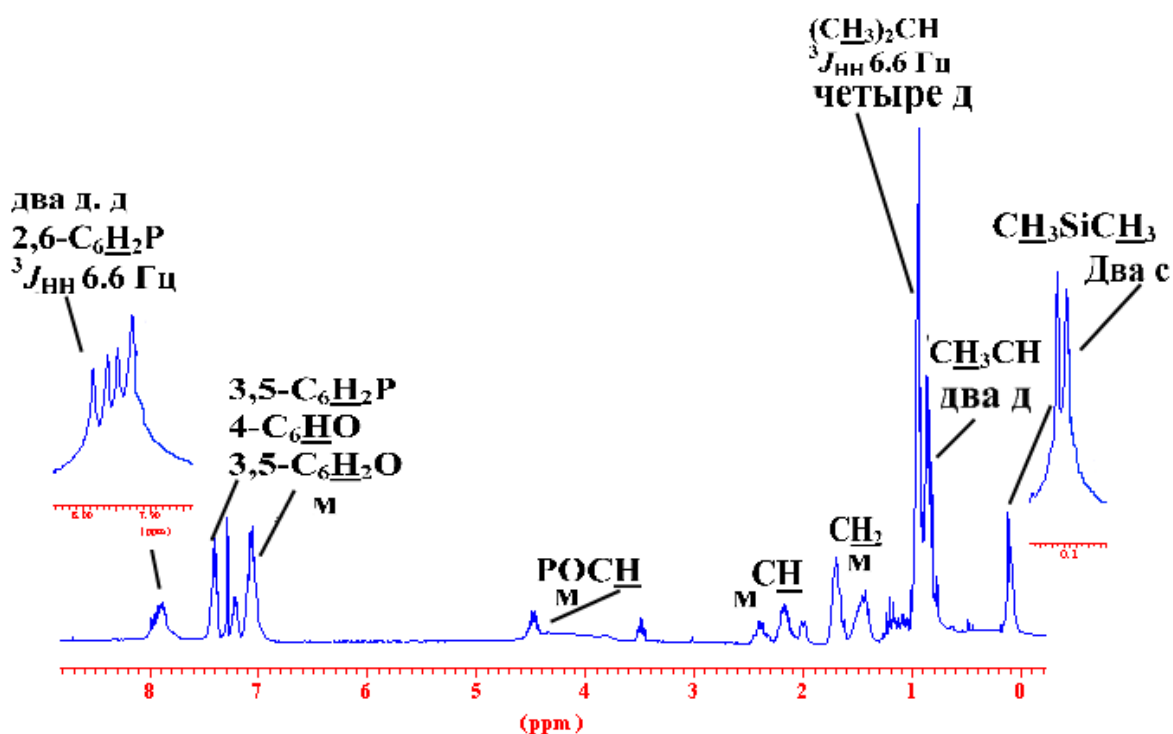


Рисунок 3. Спектр ЯМР ^1H бис[S-O-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфонато]диметилсилана **10** в CDCl_3

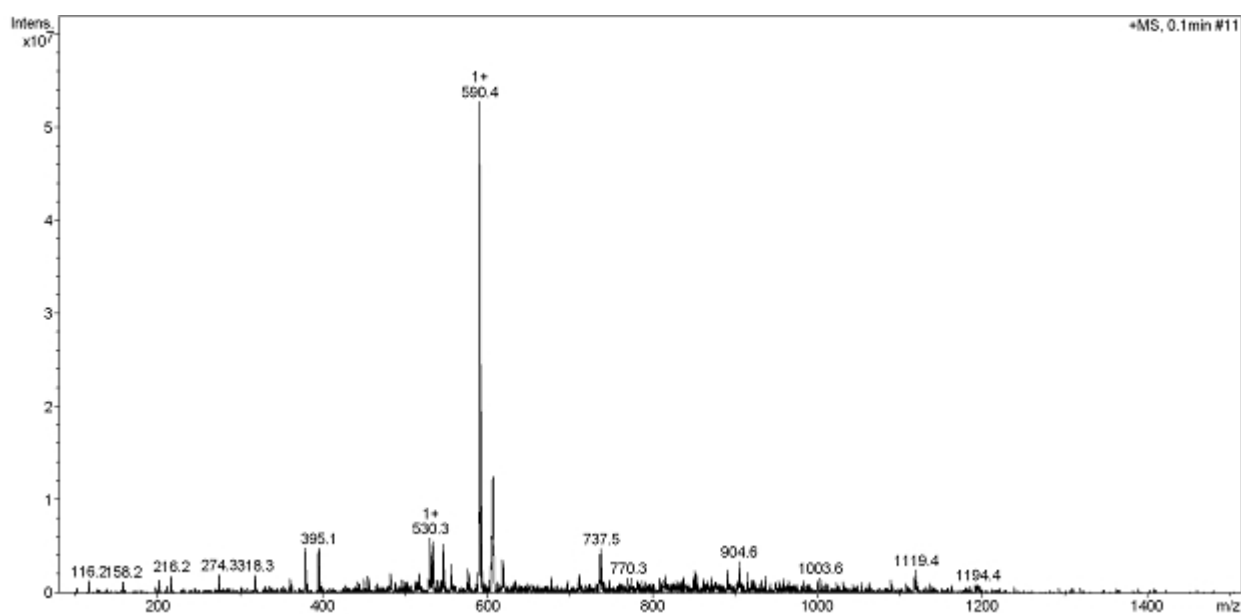


Рисунок 6. Масс-спектр электрораспылительной ионизации бис[S-O-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато]дифенилплюмба **11a** в ацетоне

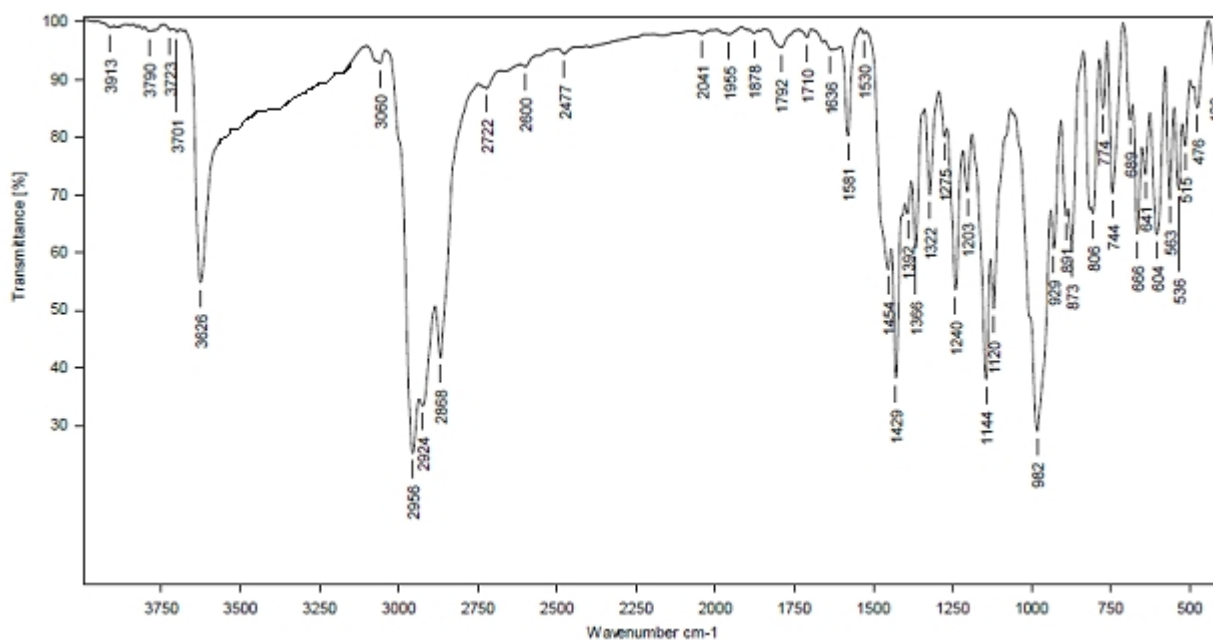


Рисунок 7. ИК спектр бис[S-O-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато]дифенилплумбана **11a** в таблетке KBr

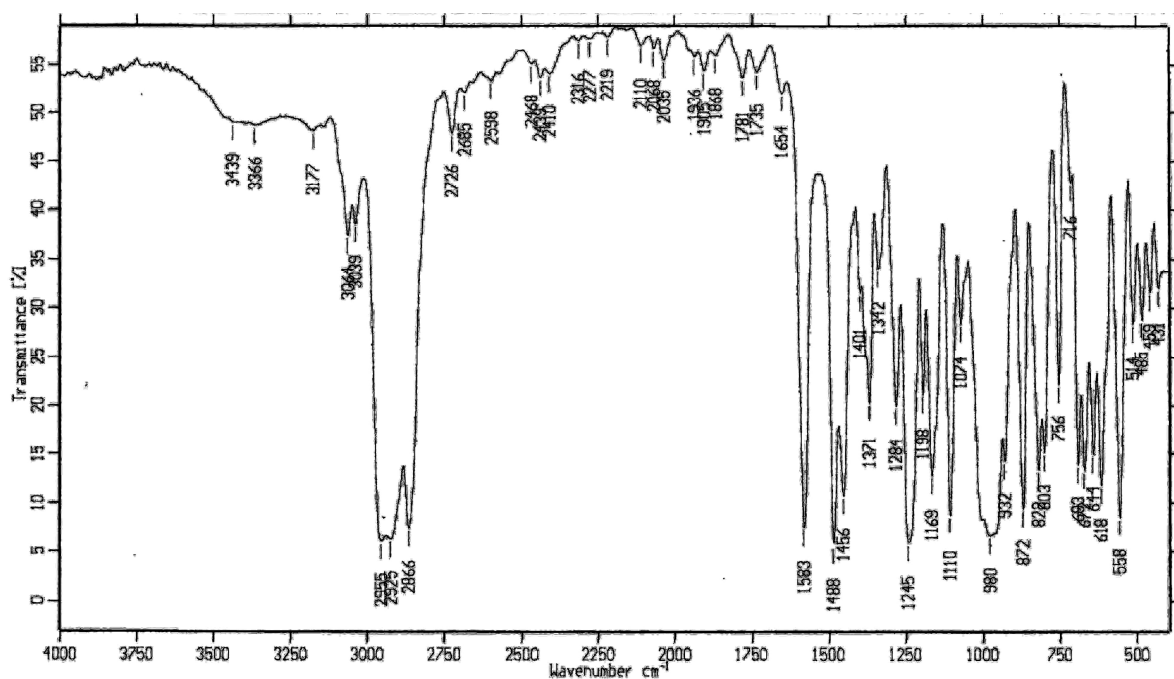


Рисунок 9. ИК спектр S-триэтилплумбил-О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-феноксифенилдитиофосфоната **136**

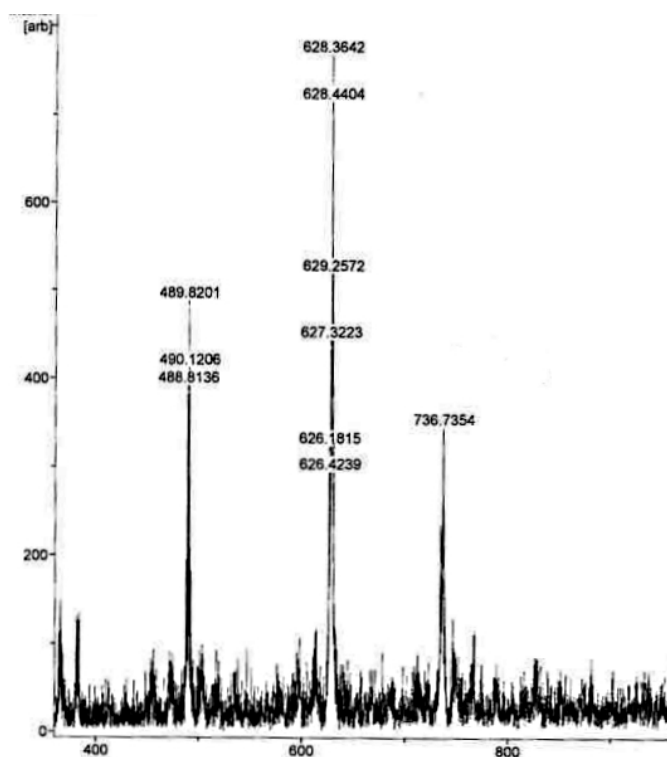


Рисунок 10. Масс-спектр MALDI TOF S-триэтилплюмбил-О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоната **136**, матрица – *n*-нитроанилин, бензол

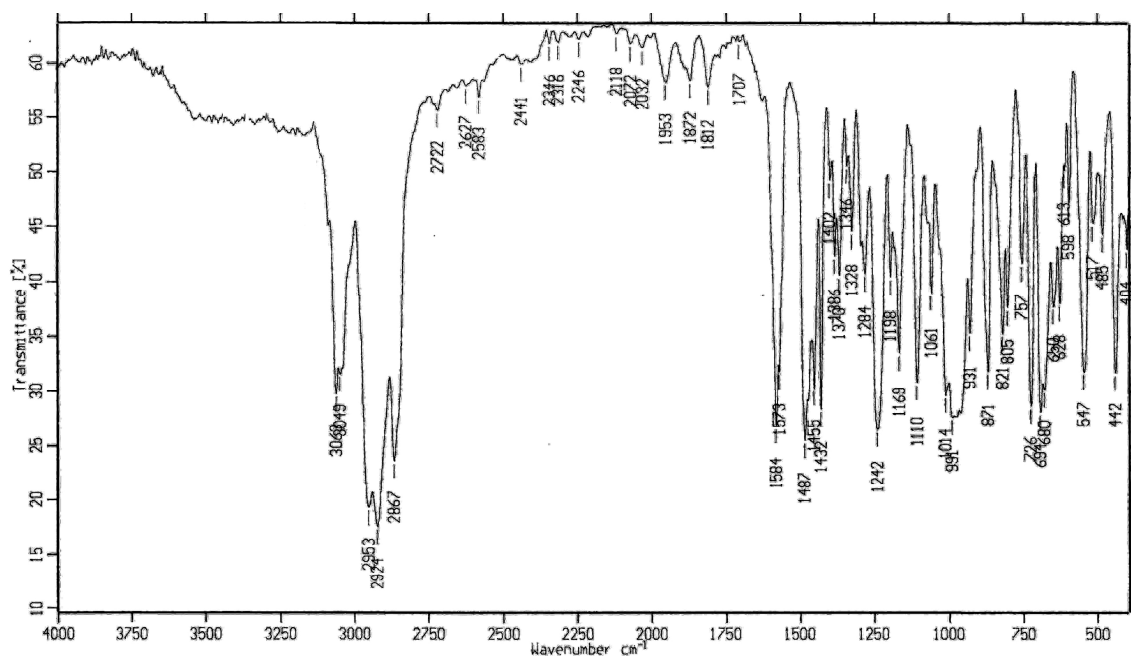


Рисунок 12. ИК спектр S-трифенилплюмбил-О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоната **14a** (суспензия в вазелиновом масле)

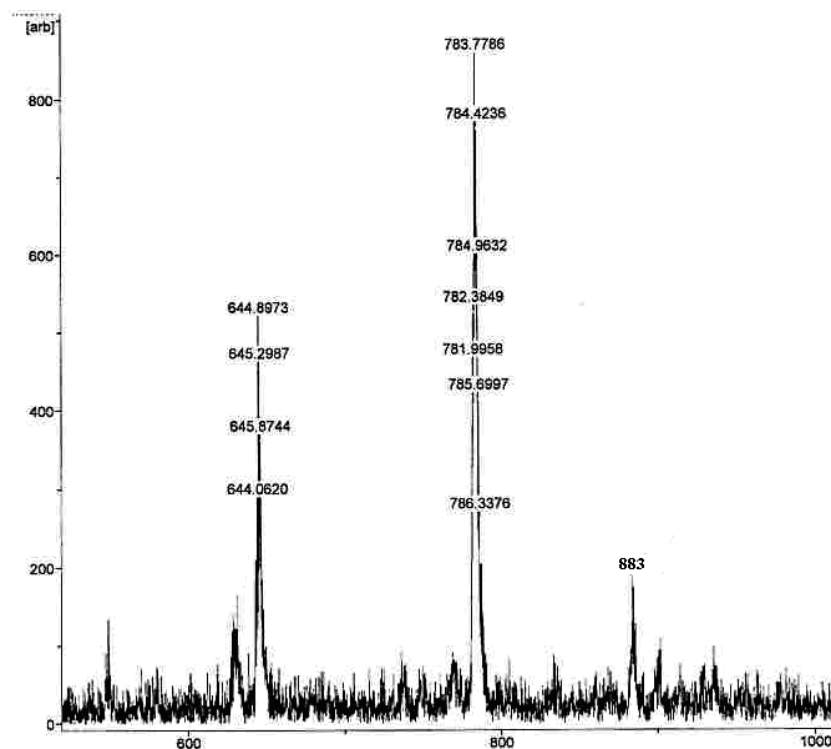


Рисунок 13. Масс-спектр MALDI TOF S-трифенилплюмбил-О-1-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-4-(феноксифенил)дитиофосфоната **14a**,
(матрица – *n*-нитроанилин, бензол)

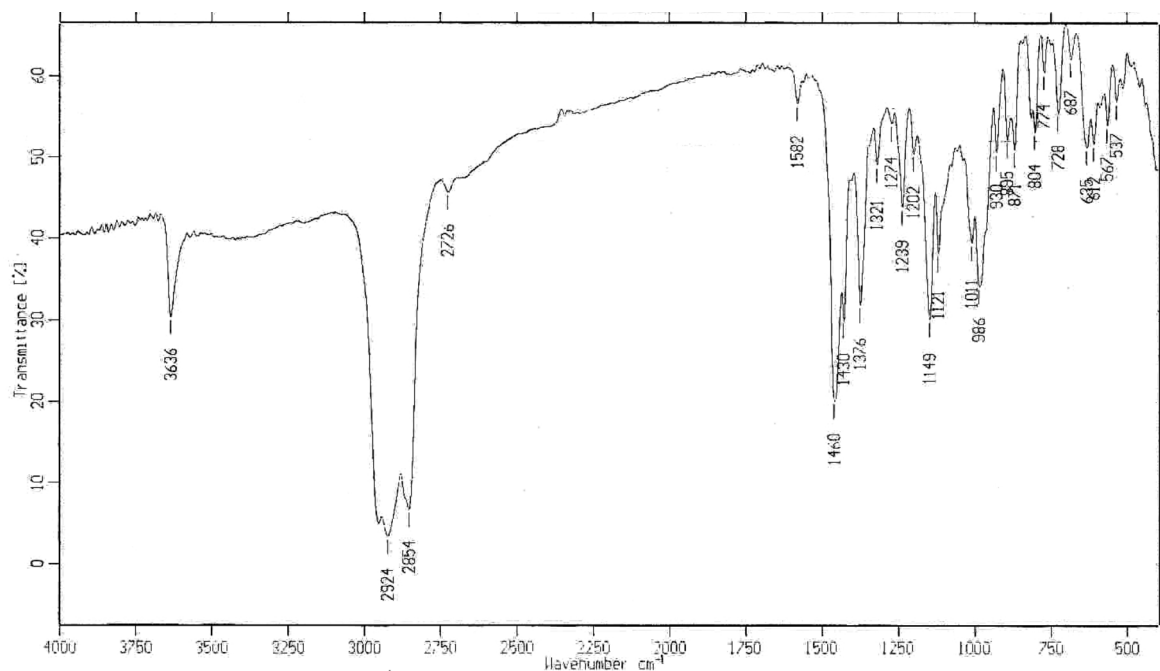


Рисунок 14. ИК спектр S-триэтилплюмбил-О-1-(*R,S*)-2-*изо*-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоната **14b**
(суспензия в вазелиновом масле)

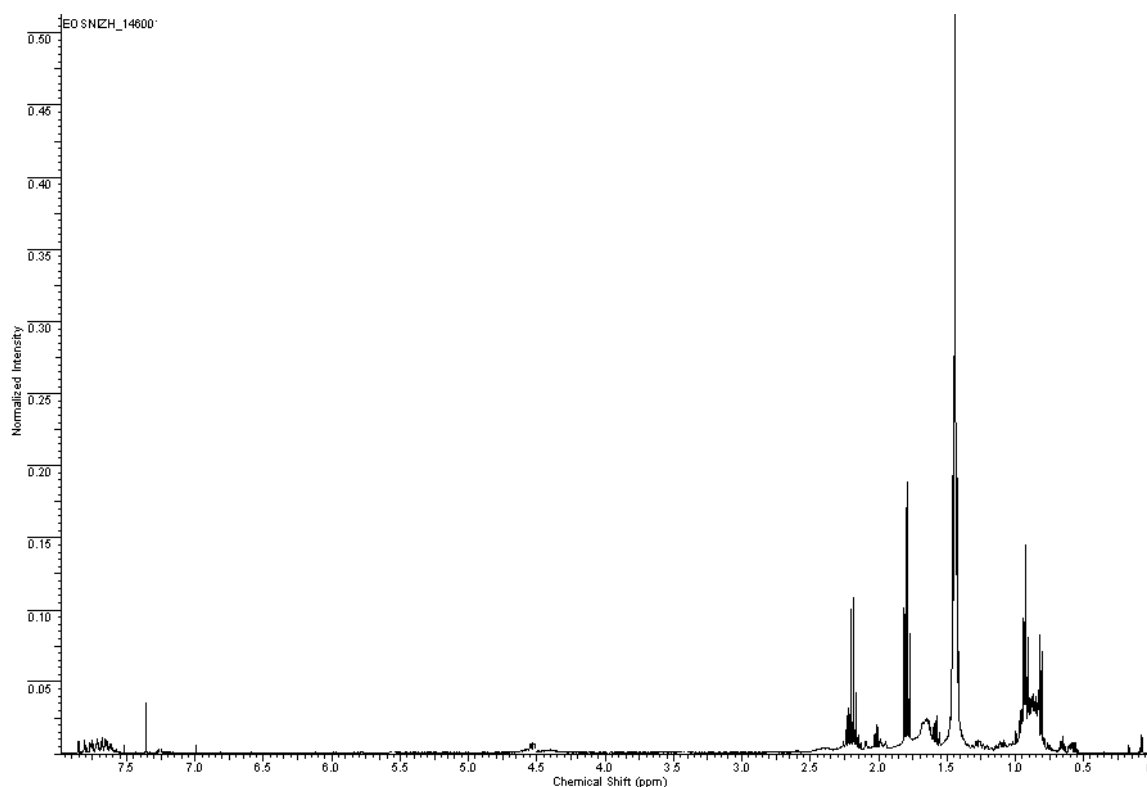


Рисунок 15. Спектр ЯМР ^1H S-триэтилплюмбил-О-1-(*R,S*)-2-изо-пропил-5-(метилциклогексил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоната **146** в CDCl_3

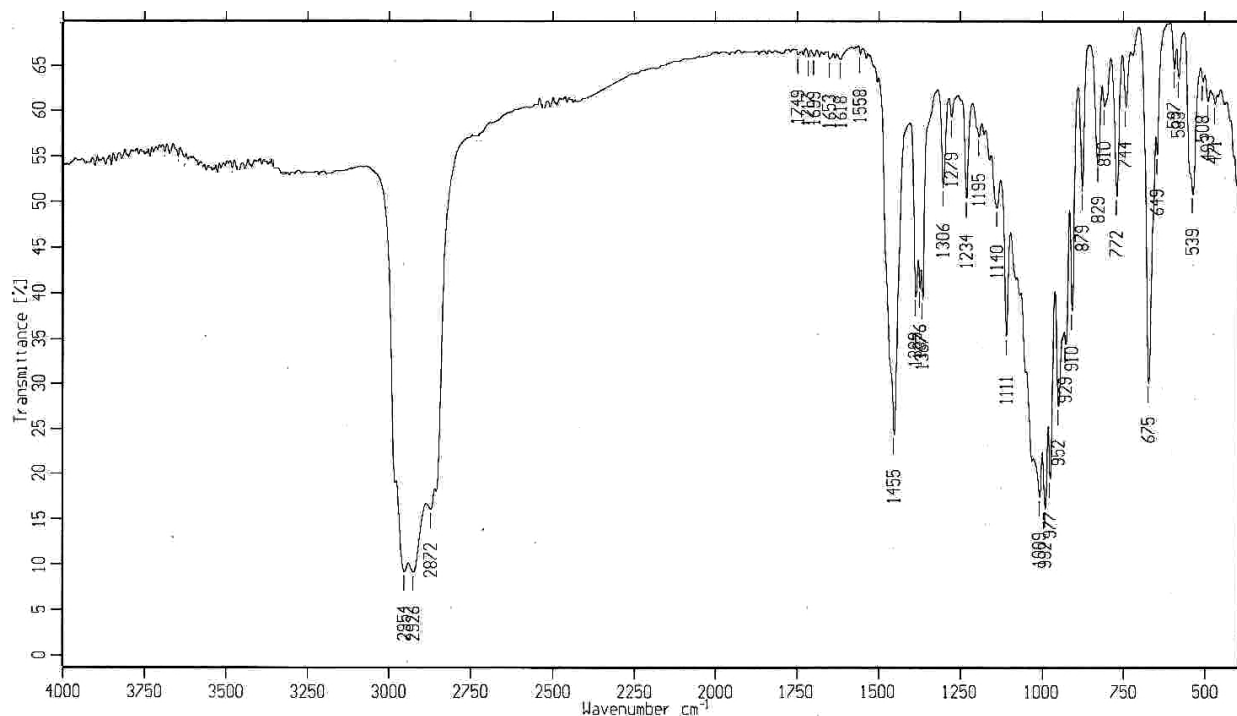


Рисунок 17. ИК спектр тетраakis[S-(О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфато)]силана **16** (суспензия в вазелиновом масле)

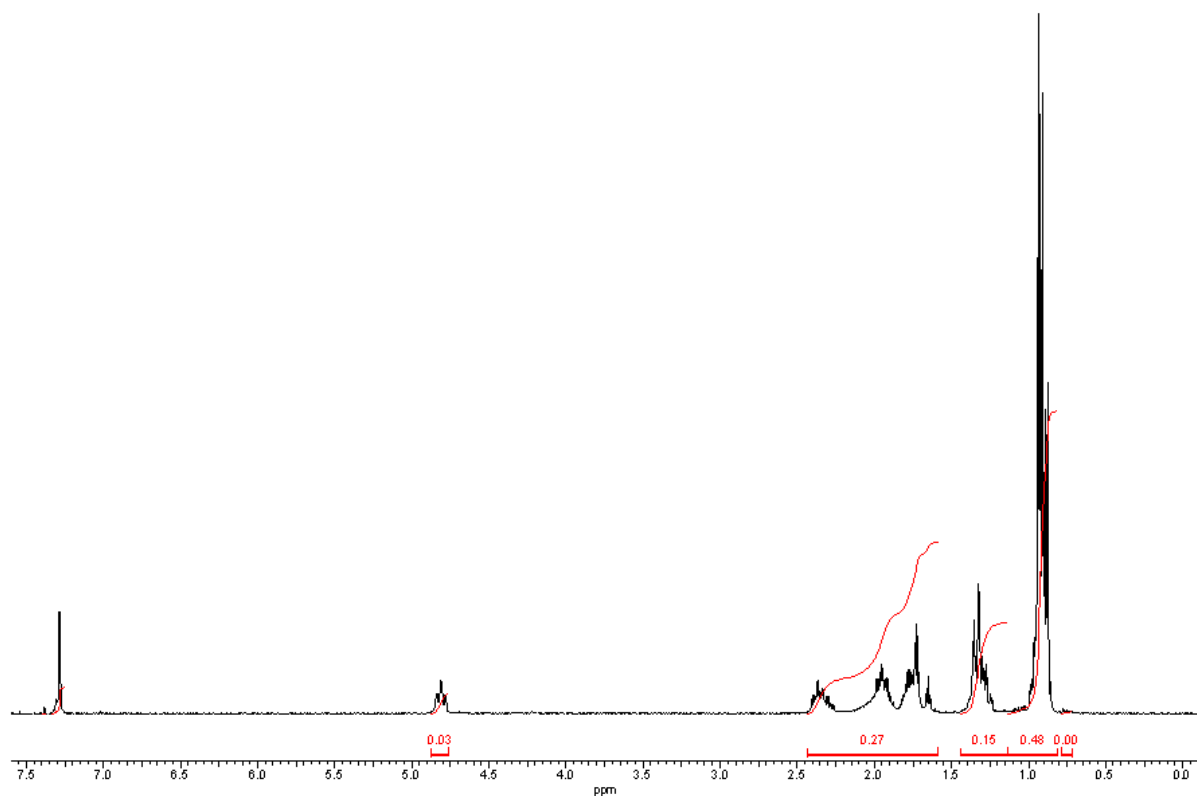


Рисунок 18. Спектр ЯМР ^1H тетраakis[S-(О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфато)]силана **16** в CDCl_3

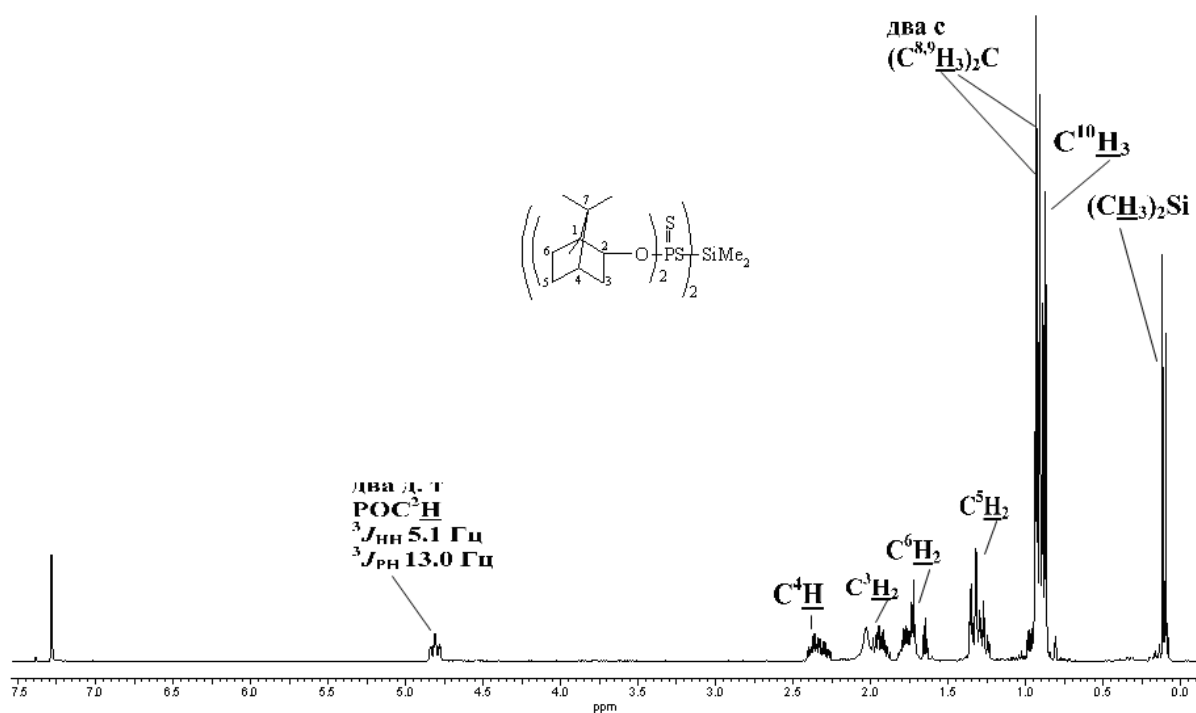


Рисунок 20. Спектр ЯМР ^1H бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфато)]диметилсилана **17** в CDCl_3

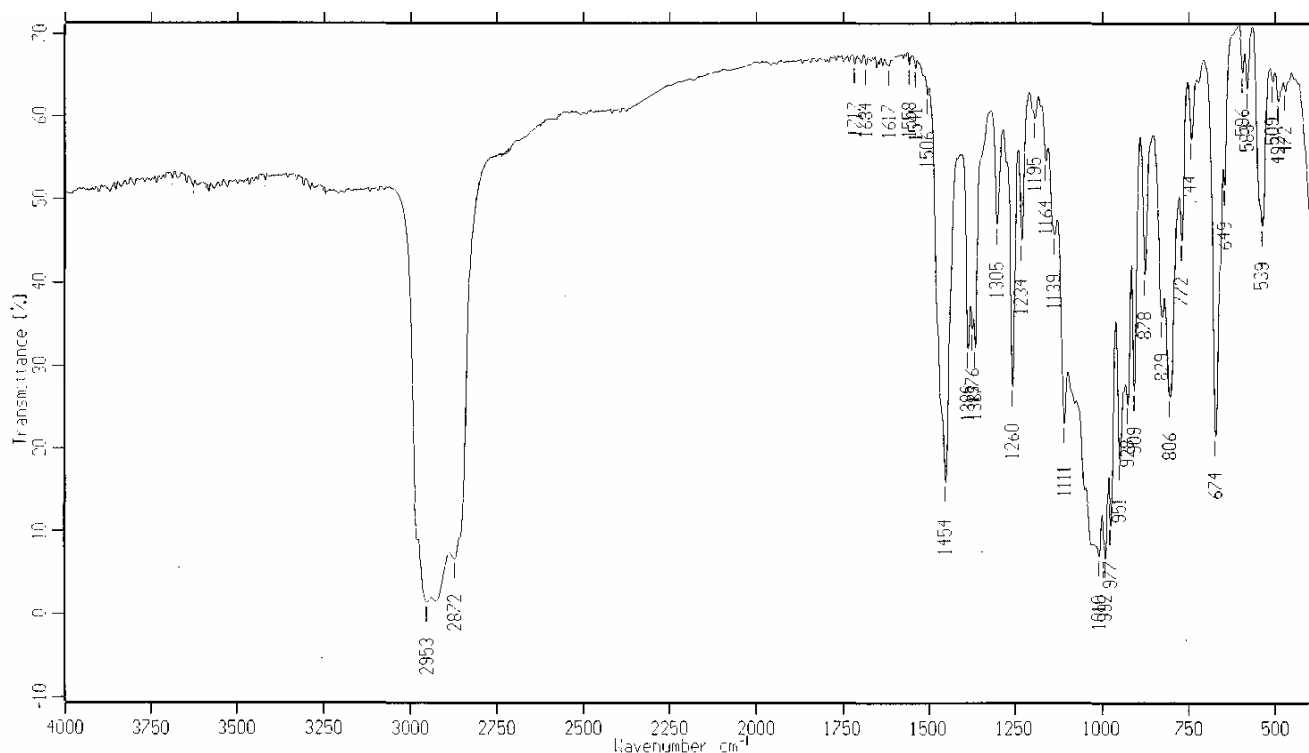


Рисунок 21. ИК спектр бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфато)]диметилсилана **17**
(суспензия в вазелиновом масле)

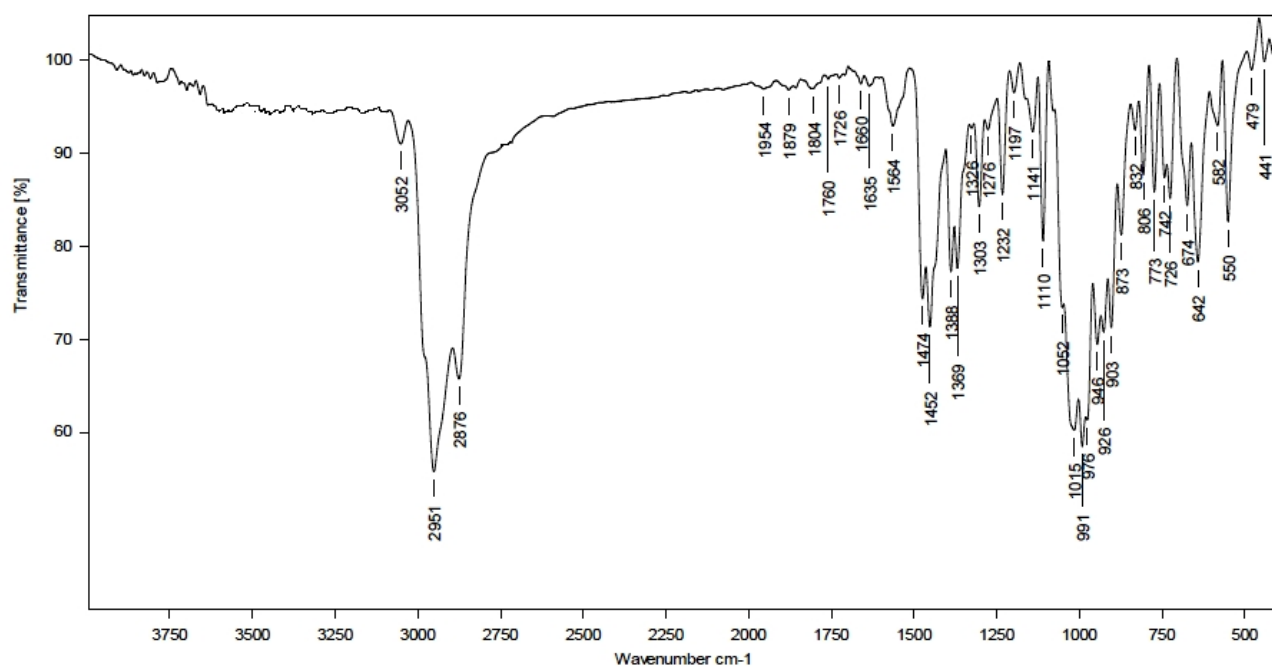


Рисунок 23. ИК спектр бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфато)]дифенилплумбана **18** в таблетке КВг

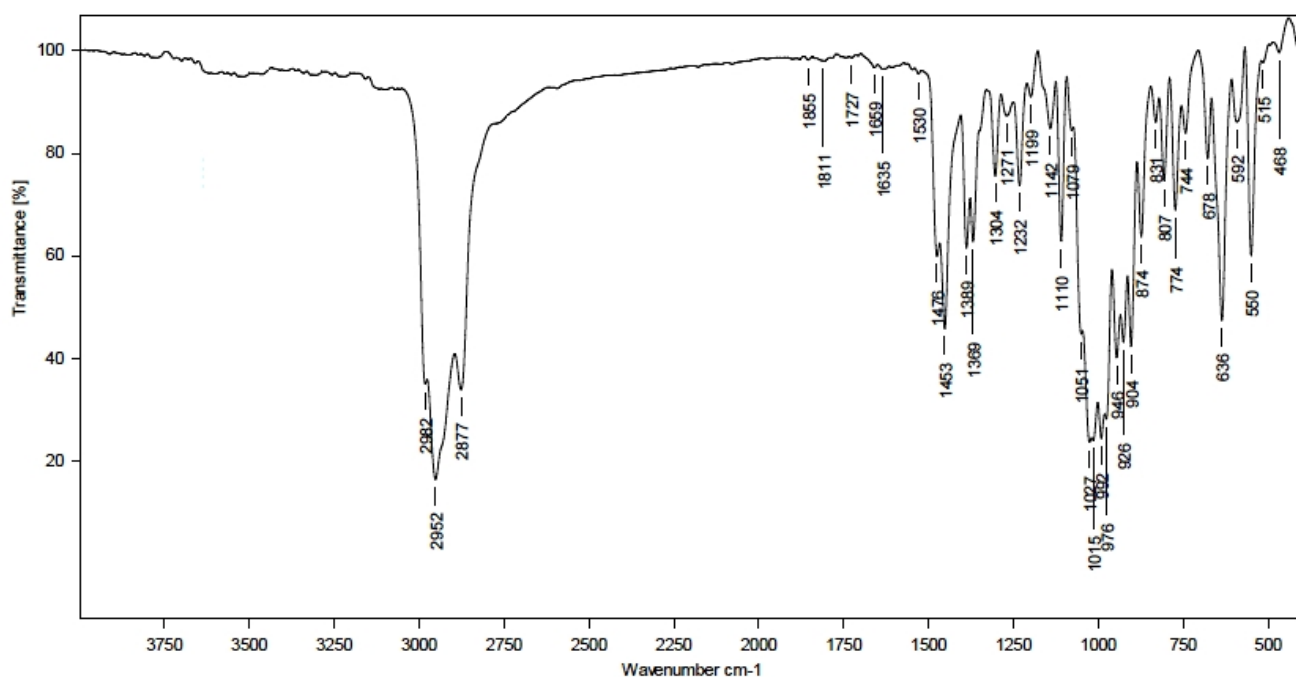


Рисунок 24. ИК спектр S-триэтилплюмбил-О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфата **19** в таблетке КВг

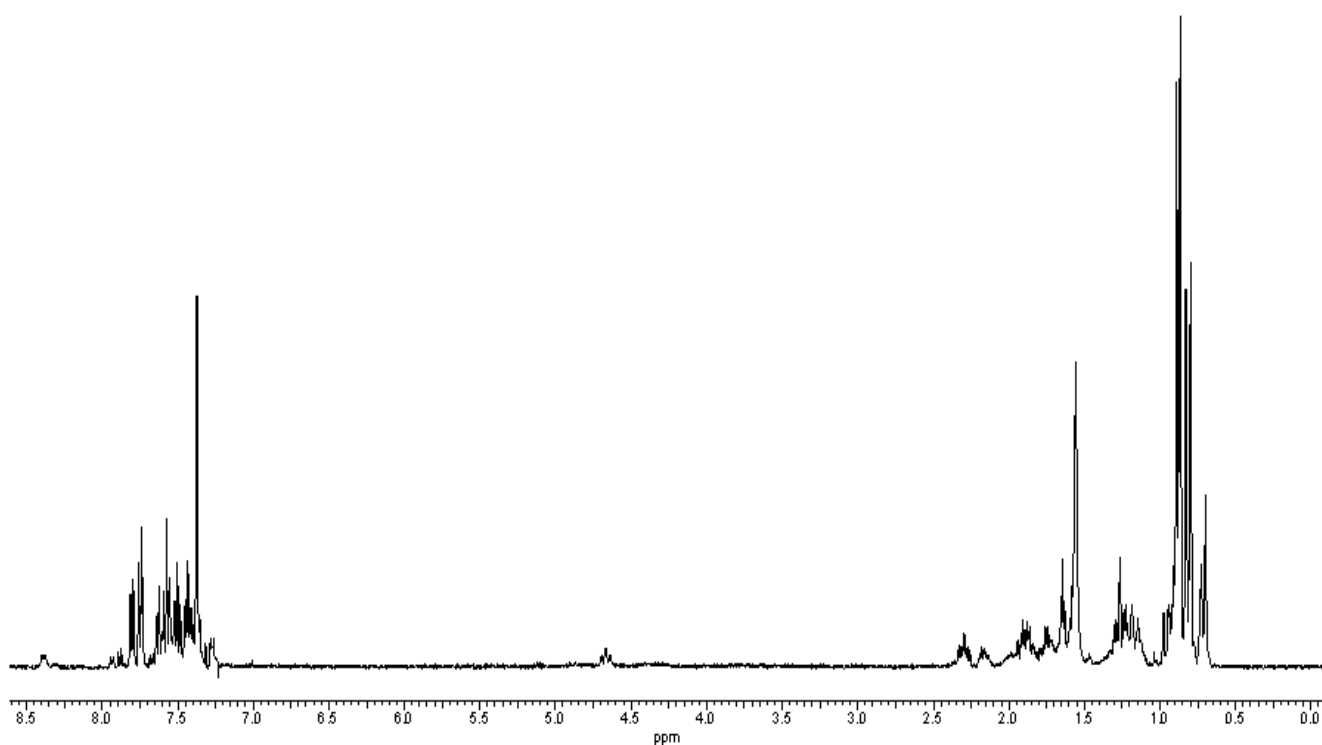


Рисунок 25. Спектр ЯМР ^1H S-трифенилплюмбил-О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфата **20** в CDCl_3

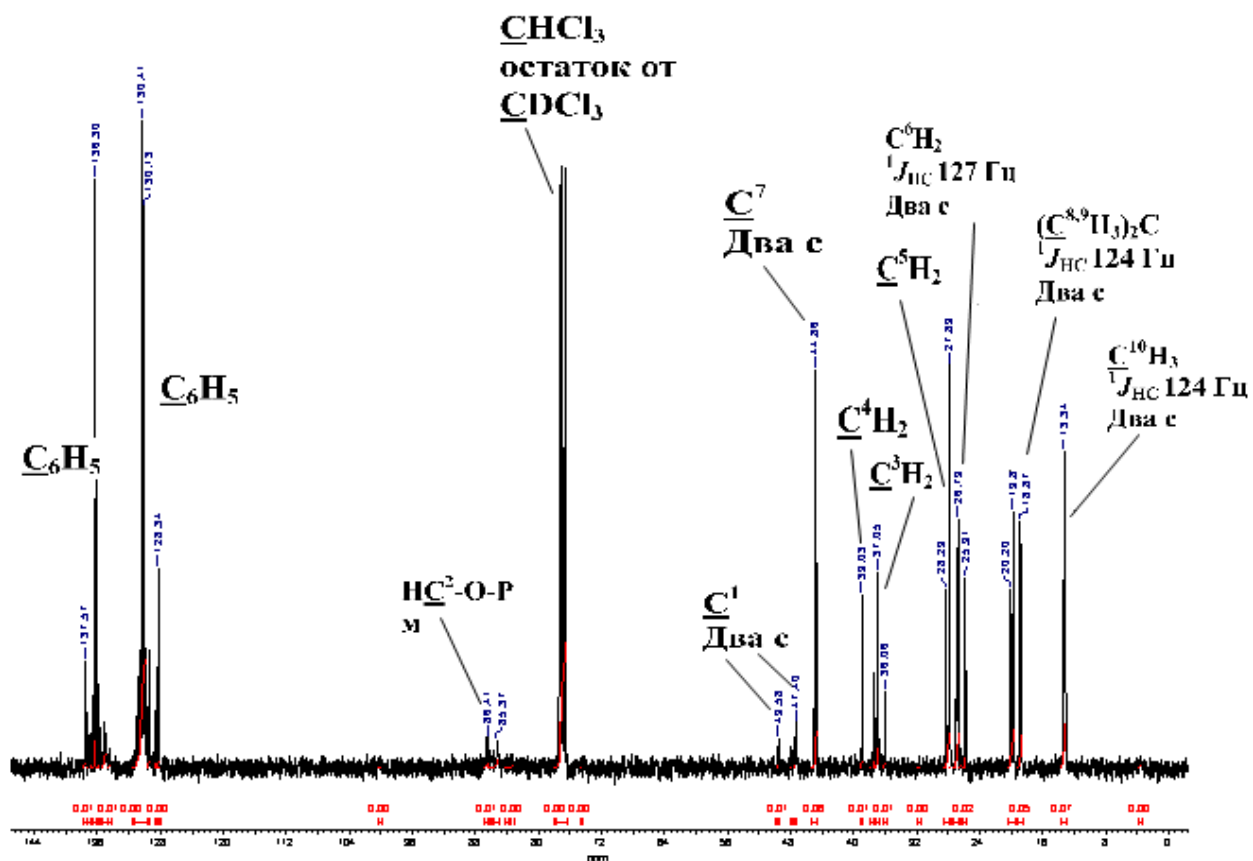


Рисунок 26. Спектр ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ S-трифенилплумбил-О,О-ди{эндо-(1S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфата **20** в CDCl_3

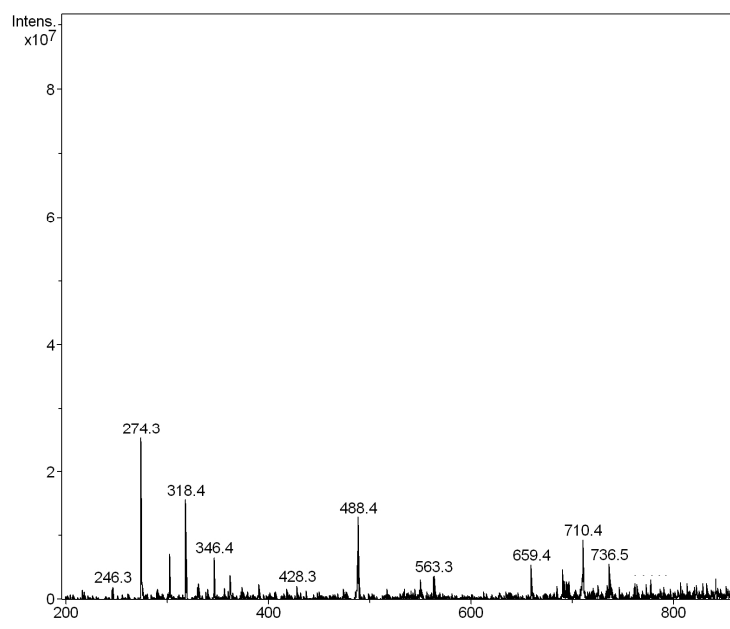


Рисунок 27. Масс-спектр электрораспылительной ионизации бис[S-O-(1R,2S,5R)-(-)-2-изо-пропил-5-метилциклогексил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато]дифенилплумбана **20** в ацетоне

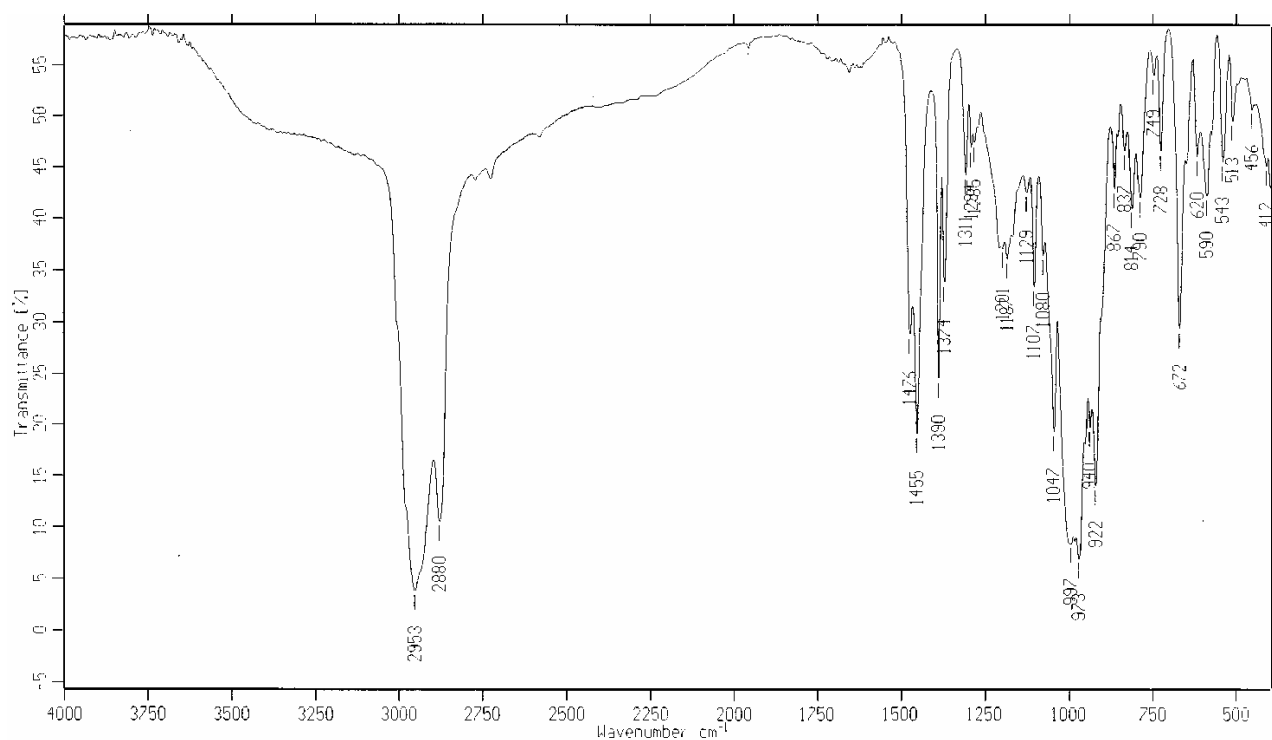


Рисунок 28. ИК спектр тетракис[S-(О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил} дитиофосфато)]силана **22** (жидкая плёнка)

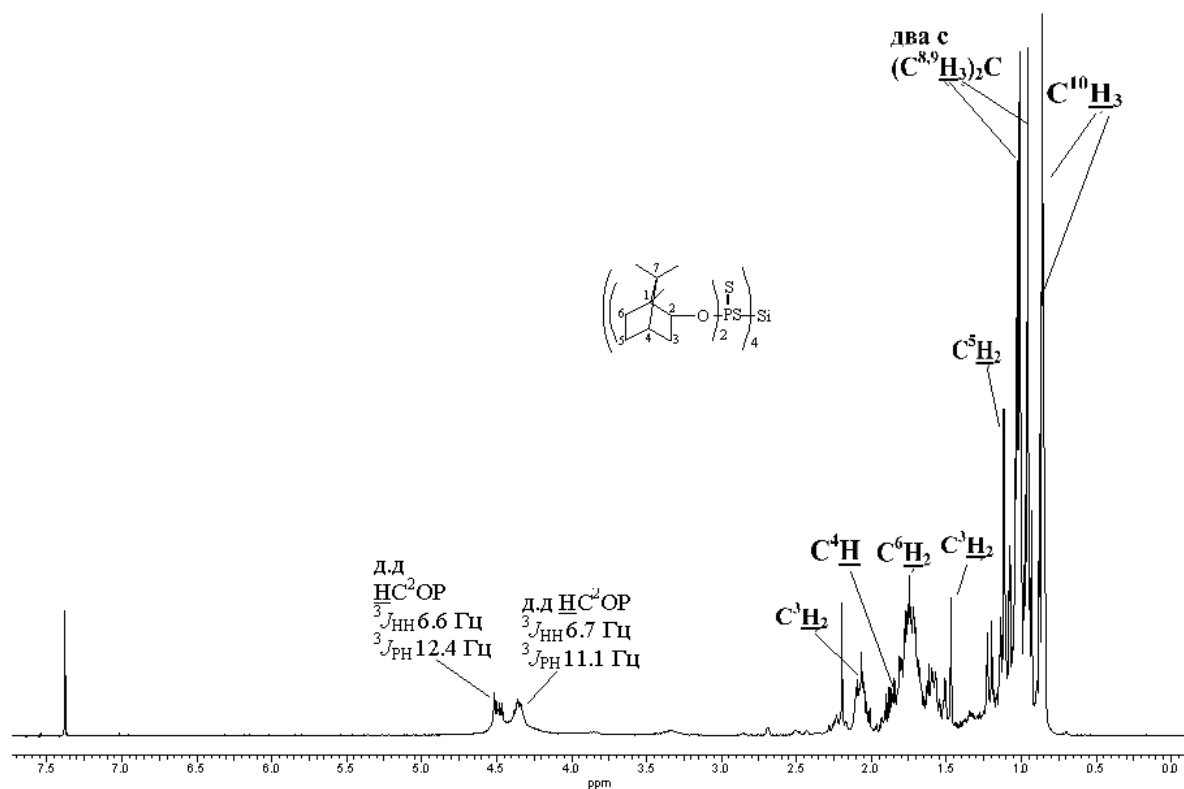


Рисунок 29. Спектр ЯМР ^1H тетракис[S-(О,О-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил} дитиофосфато)]силана **22** в CDCl_3

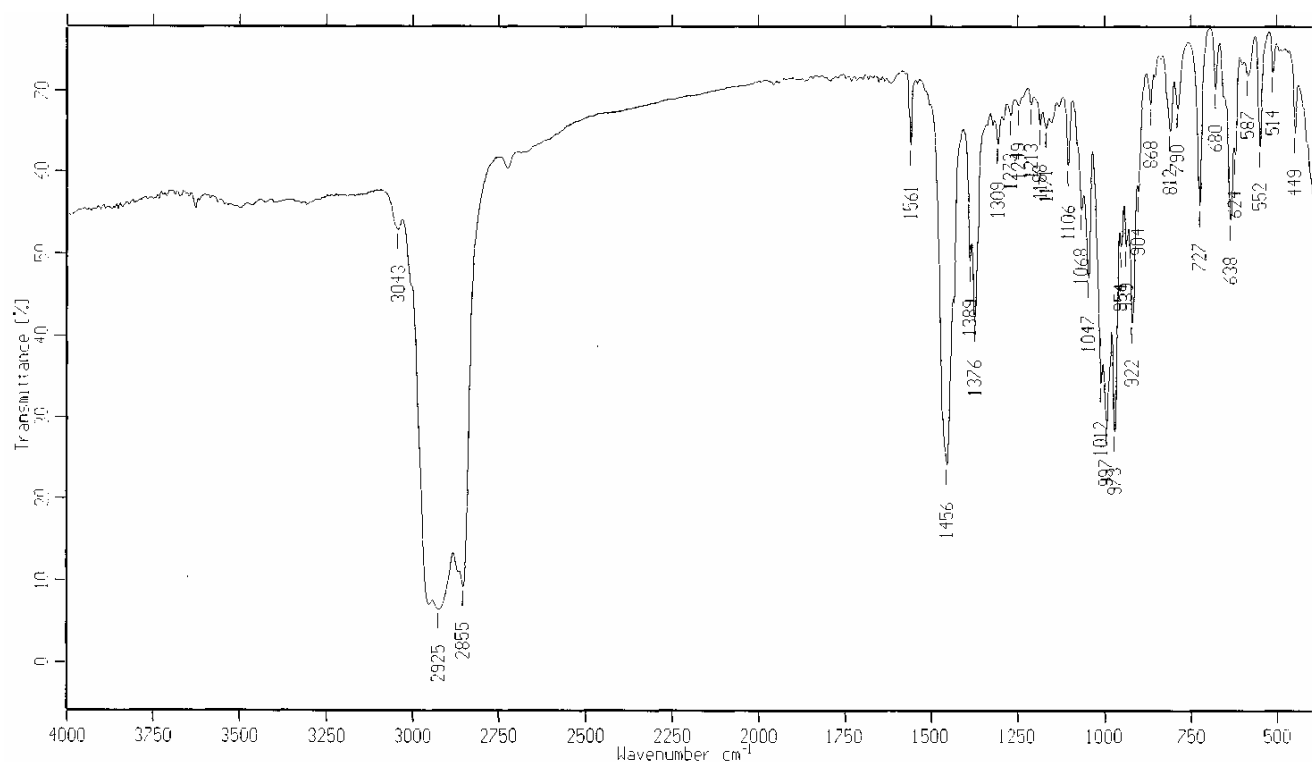


Рисунок 30. ИК спектр бис[*S*-(*O,O*-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}дитиофосфато)]дифенилплумбана **23**
(суспензия в вазелиновом масле)

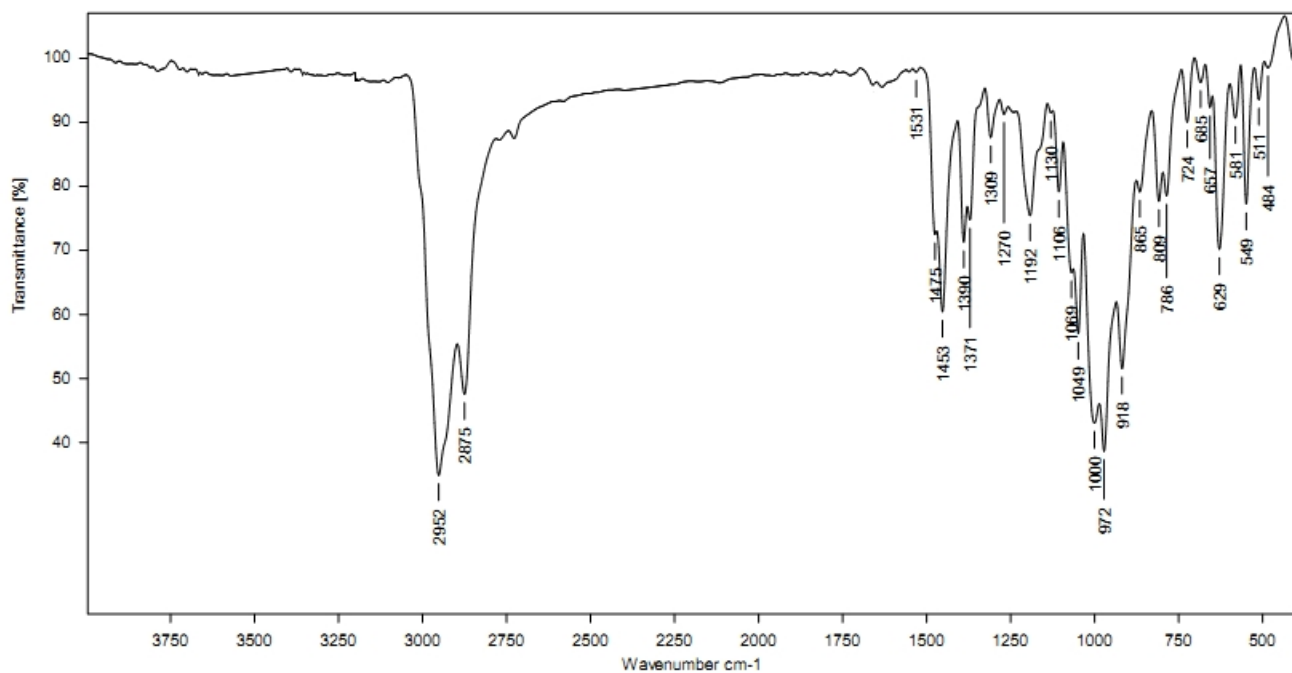


Рисунок 31. ИК спектр *S*-триэтилплумбил-*O,O*-ди{экзо-(1*S*,1*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}дитиофосфата **24** в таблетке KBr

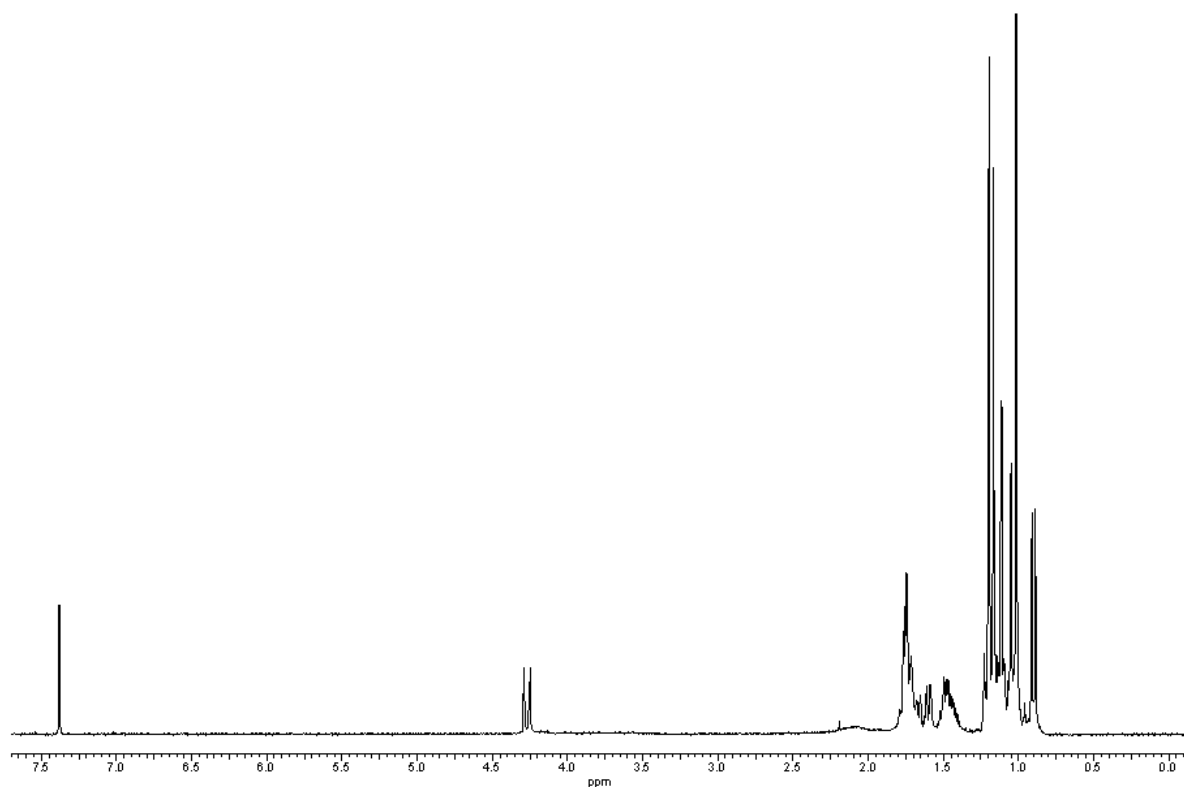


Рисунок 33. Спектр ЯМР ^1H тетраakis[S-(О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфато)]силана **26** в CDCl_3

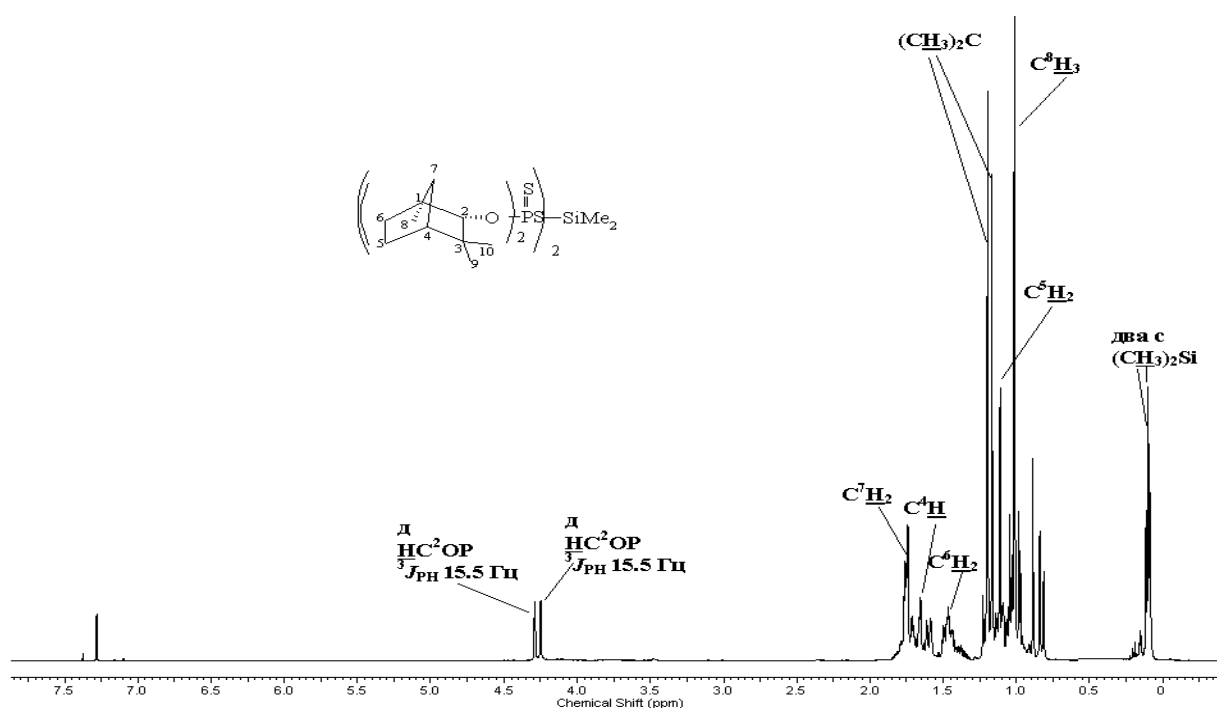


Рисунок 35. Спектр ЯМР ^1H бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфато)]диметилсилана **27** в CDCl_3

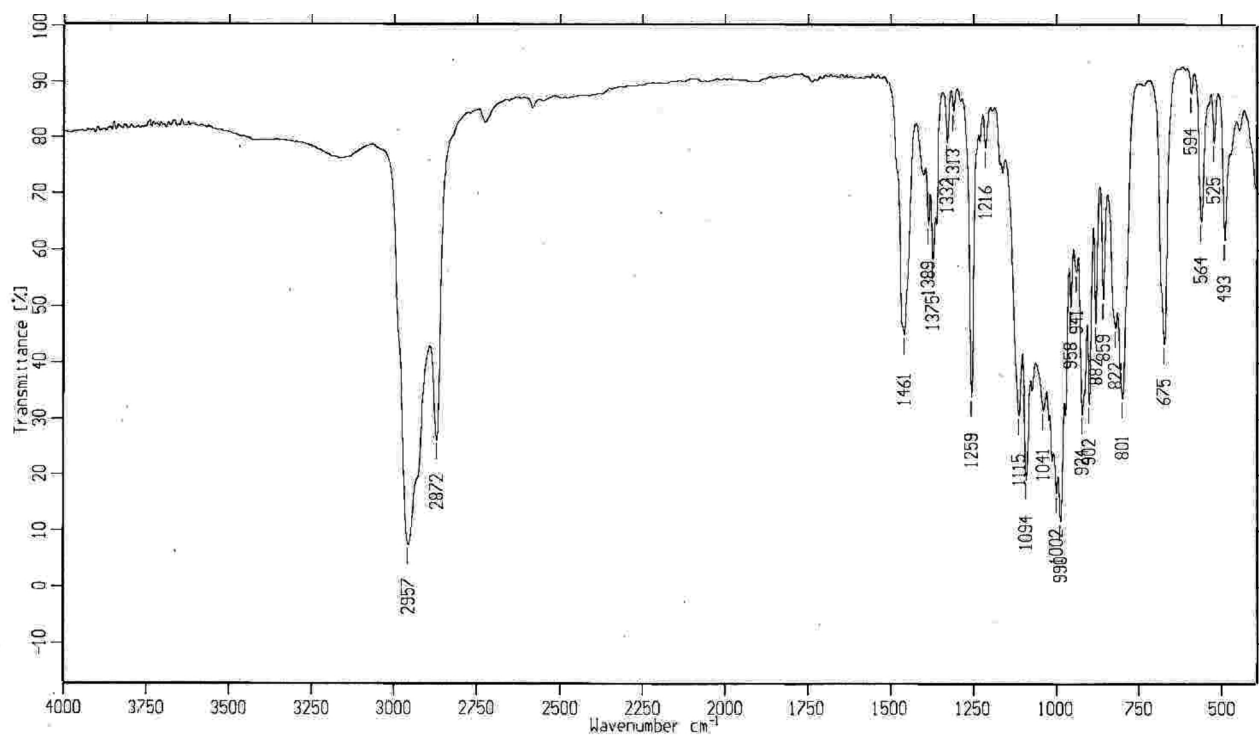


Рисунок 36. ИК спектр бис[S-(О,О-ди{эндо-(1*R*)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(+)-дитиофосфато)]диметилсилана **27** (жидкая плёнка)

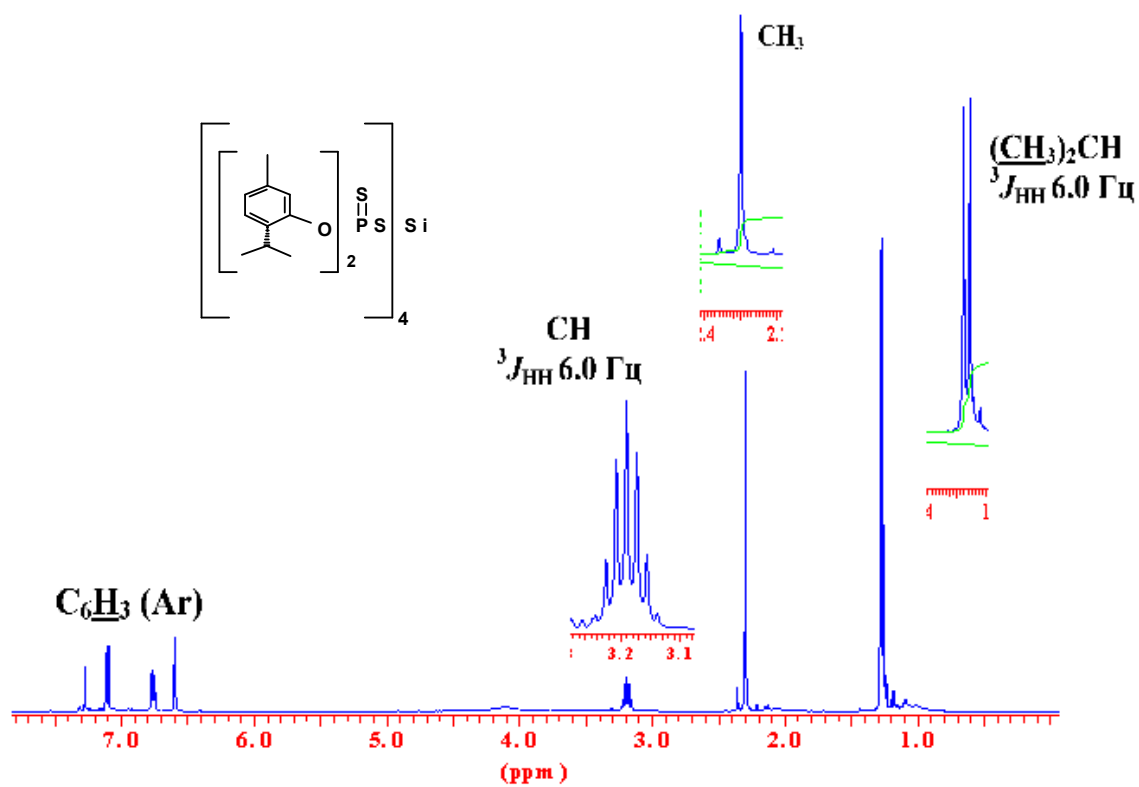


Рисунок 38. Спектр ЯМР ^1H тетраakis[О,О-ди(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфато]силана **31** в CDCl_3

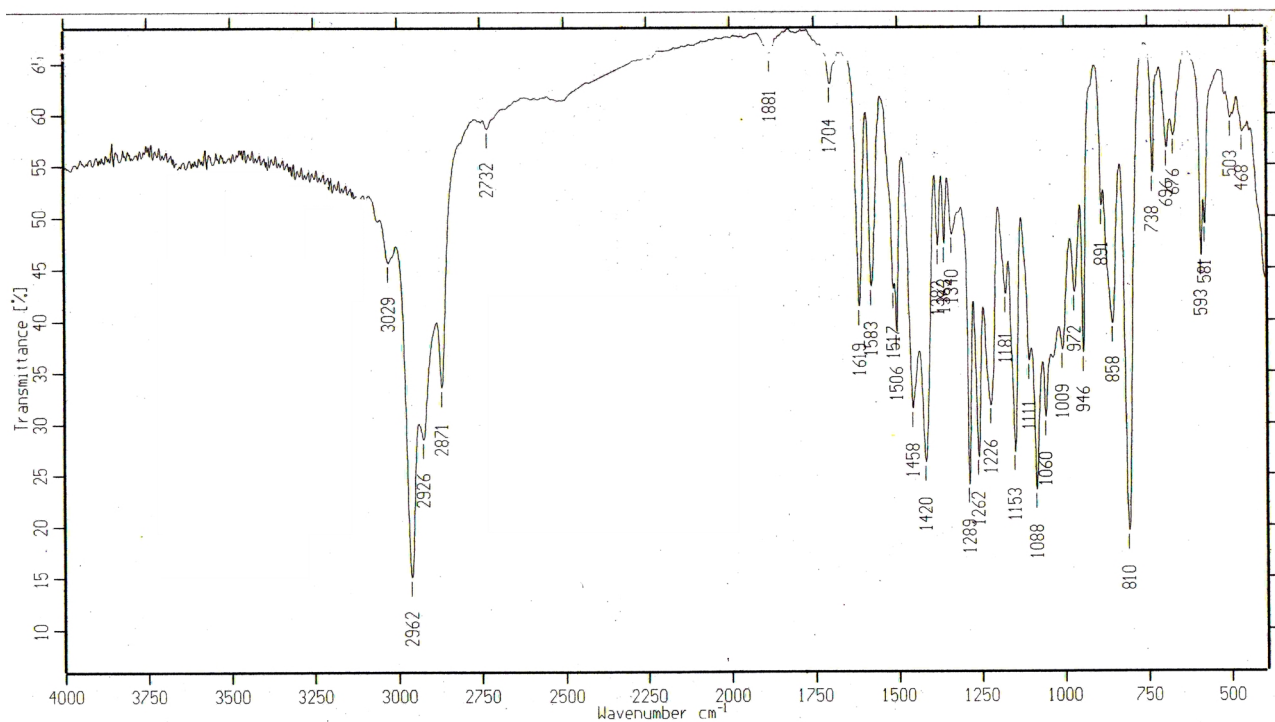


Рисунок 40. ИК спектр бис[О,О-ди(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфато]диметилсилана **32** (жидкая плёнка)

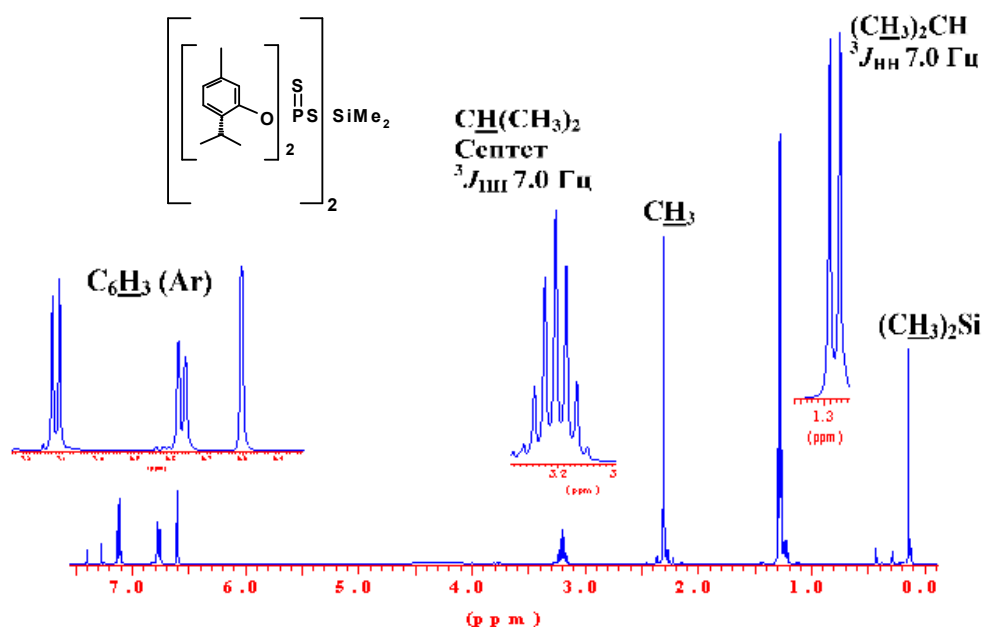


Рисунок 41. Спектр ЯМР ^1H бис[О,О-ди(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфато]диметилсилана **32** в CDCl_3

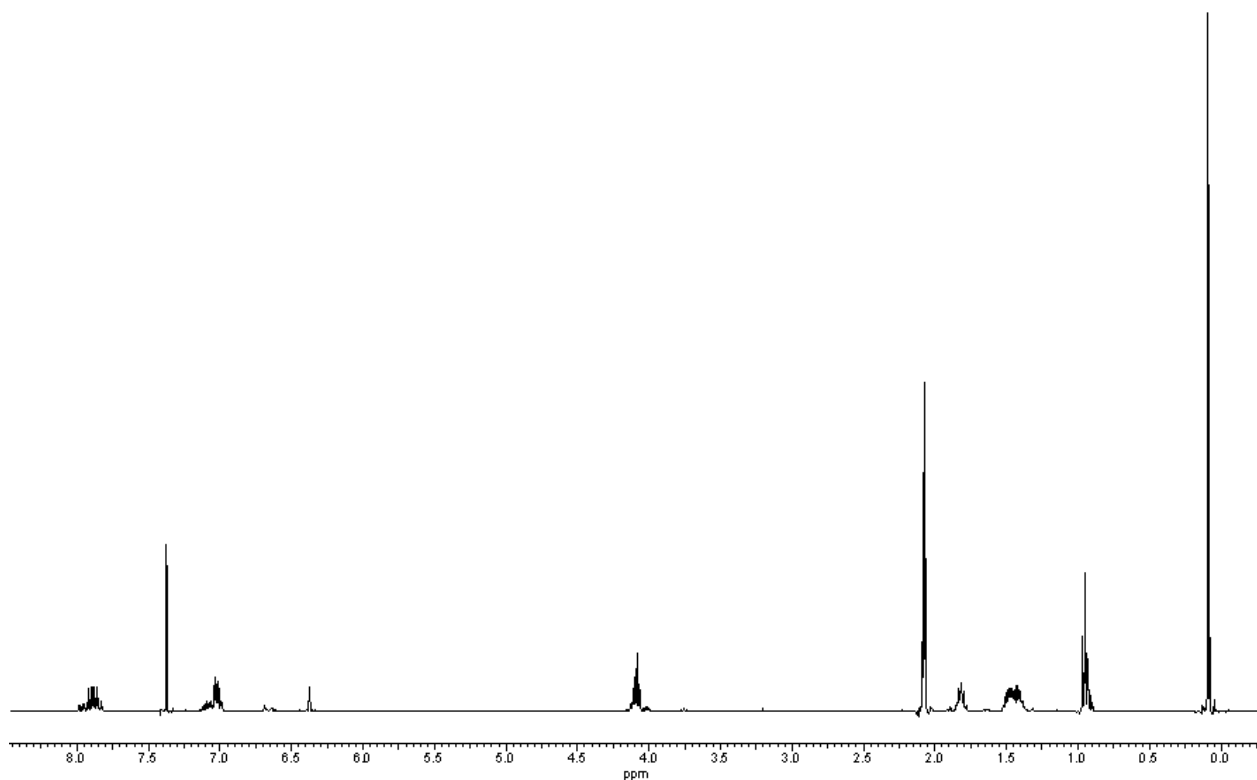


Рисунок 45. Спектр ЯМР ^1H бис(S-триметилсилил)-O,O'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис {[4-(3-метилбутилокси)]фенил} дитиофосфоната **36** в $\text{CDCl}_3/\text{ацетон-d}_6$

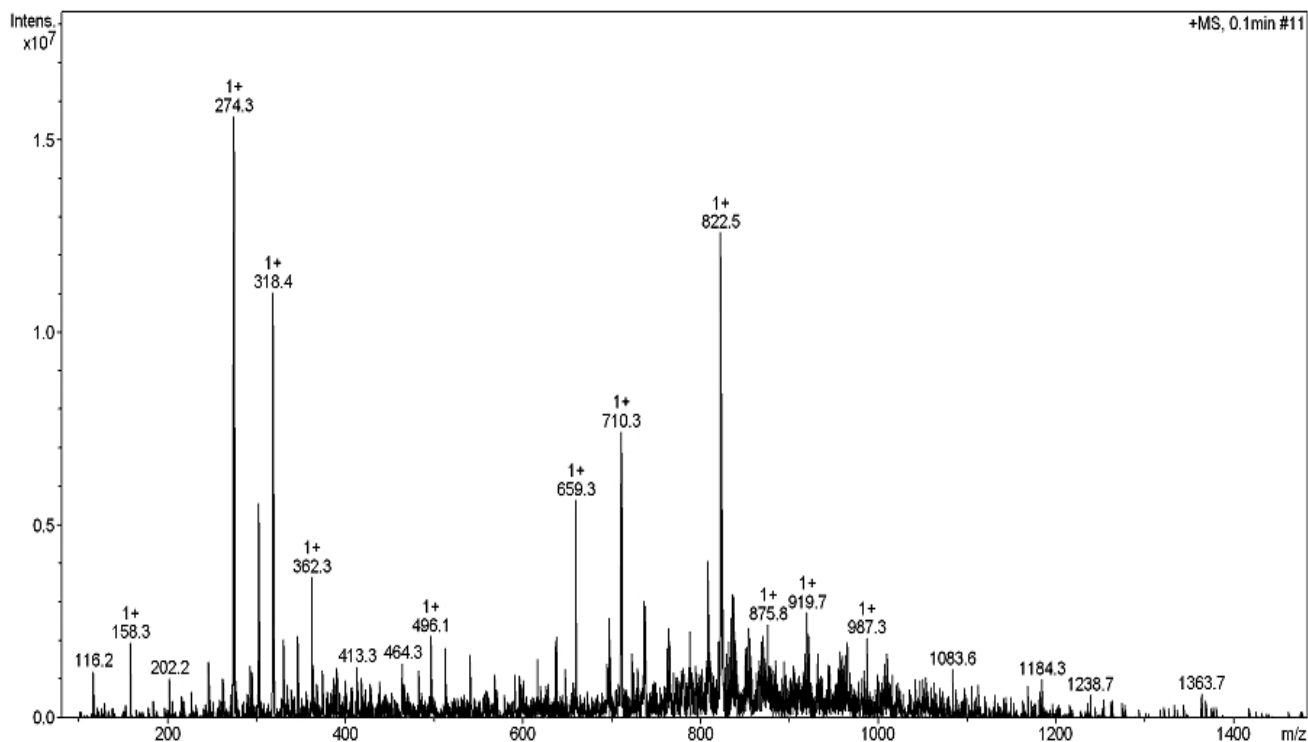


Рисунок 46. Масс-спектр электрораспылительной ионизации бис(S-триэтилплюмбил)-O,O'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)дитиофосфоната] **37a** в ацетоне

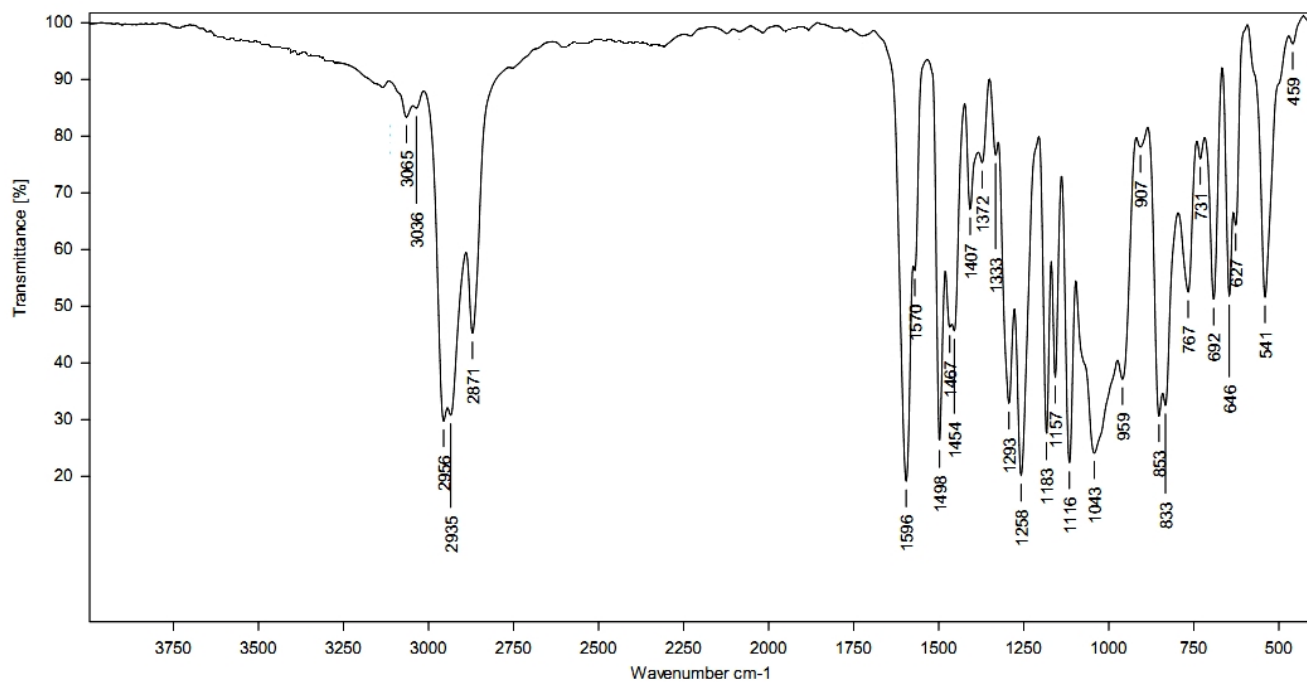


Рисунок 47. ИК спектр бис {(S-триметилсилил)-O,O'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бисэтокси-2-[4-(3-метилбутилокси)фенил]дитиофосфоната} **39г** (жидкая плёнка)

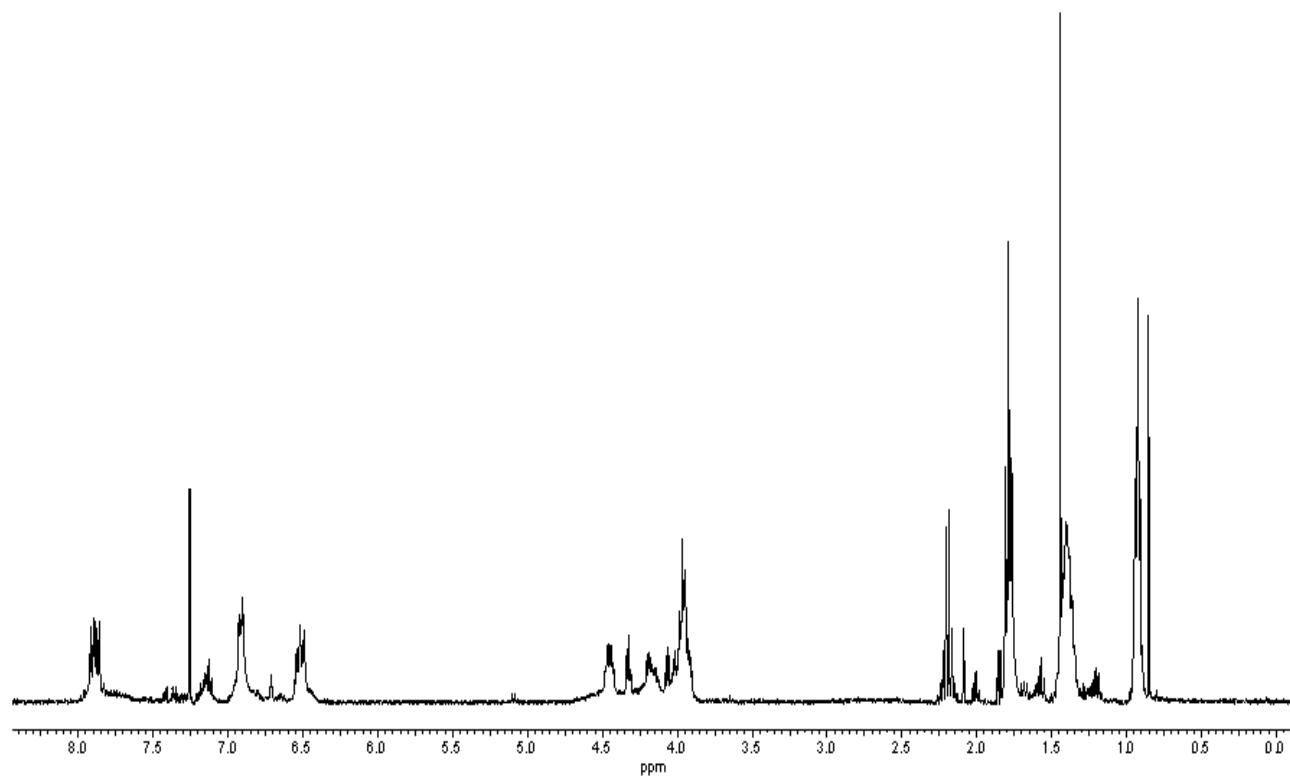


Рисунок 48. Спектр ЯМР ^1H бис(S-триэтилплюмбил)-O,O'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис {этокси-2-[4-(3-метилбутилокси)фенил]дитиофосфоната} **39в** в CDCl_3

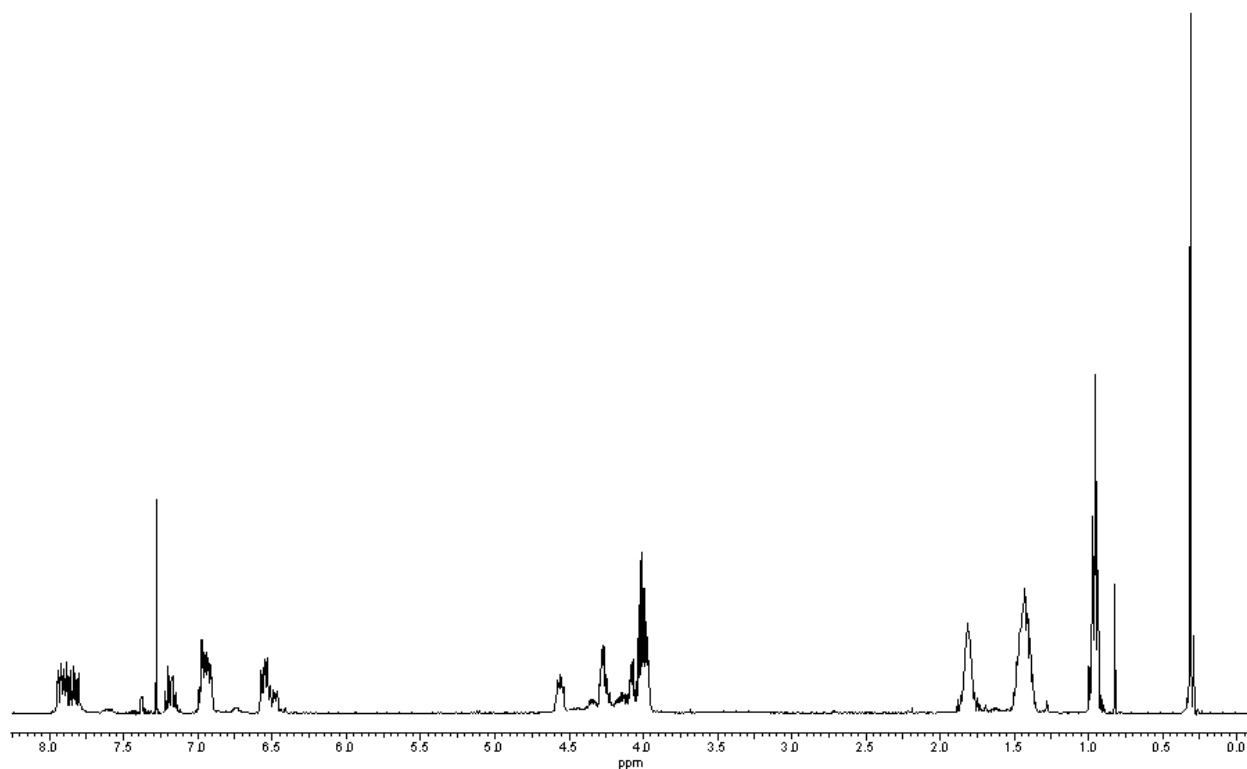


Рисунок 49. Спектр ЯМР ^1H бис(S-триметилсилил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис {этокси-2-[4-(3-метилбутилокси)фенилдитиофосфоната] **39г** в CDCl_3

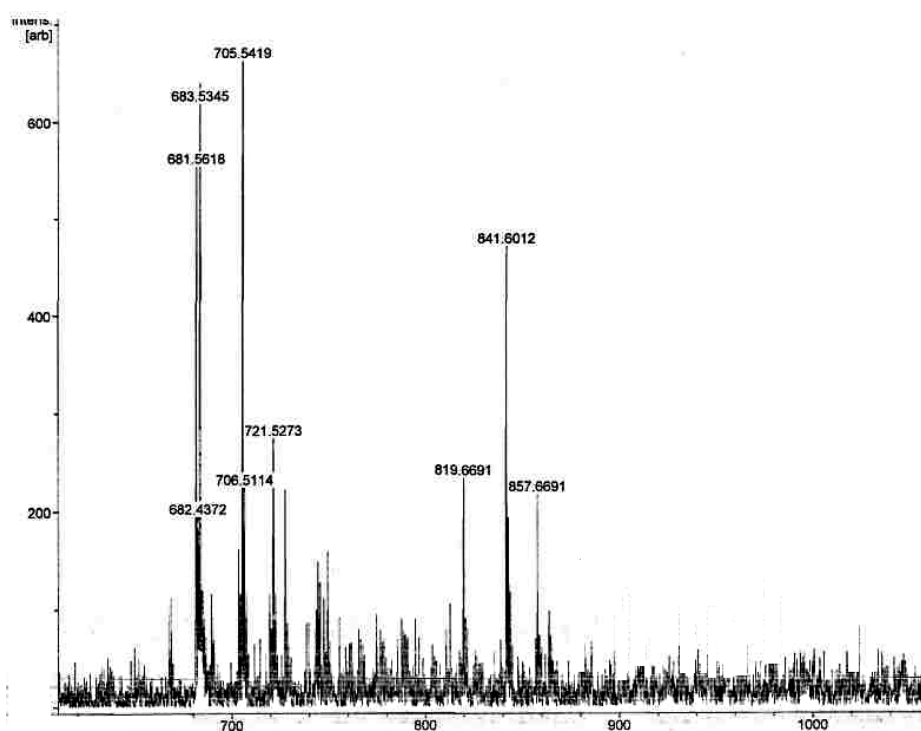


Рисунок 50. Масс-спектр MALDI TOF бис(S-триметилсилил)-О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис {этокси-2-[4-(3-метилбутилокси)фенилдитиофосфоната] **39г** (матрица – *n*-нитроанилин, ацетон)

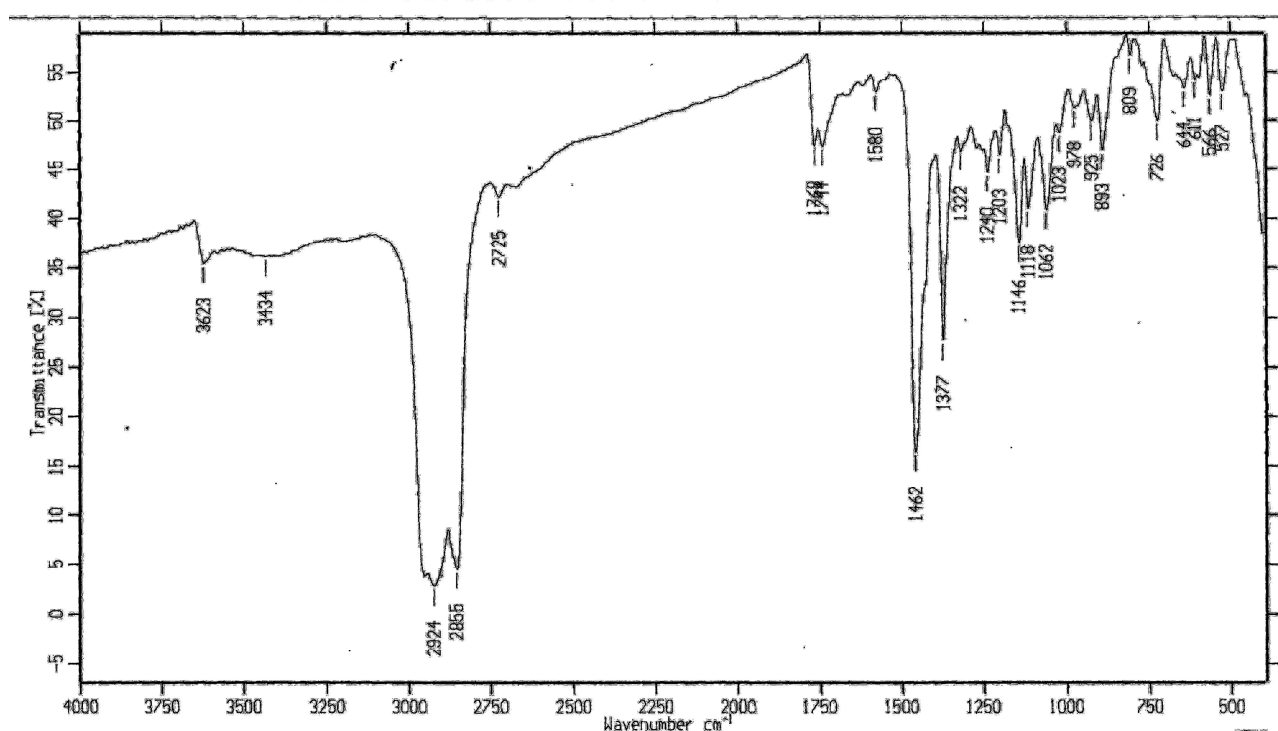


Рисунок 52. ИК спектр О,О'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-S-триэтилплюмбилдитиофосфоната) **42** (суспензия в вазелиновом масле)

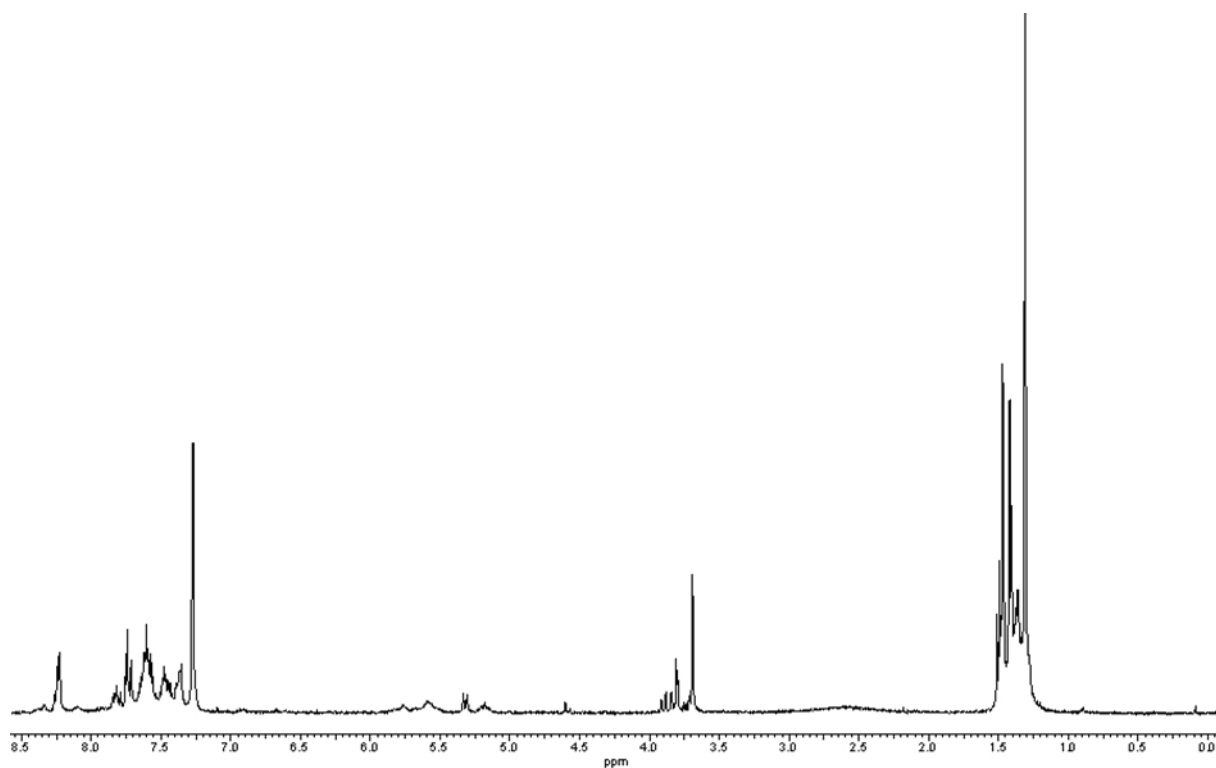


Рисунок 53. Спектр ЯМР ^1H О,О'-[бис(1,4-диметокси-1,4-диоксо)бутан-2,3-диил]-2,3-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-S-трифенилплюмбилдитиофосфоната) **43** в CDCl_3

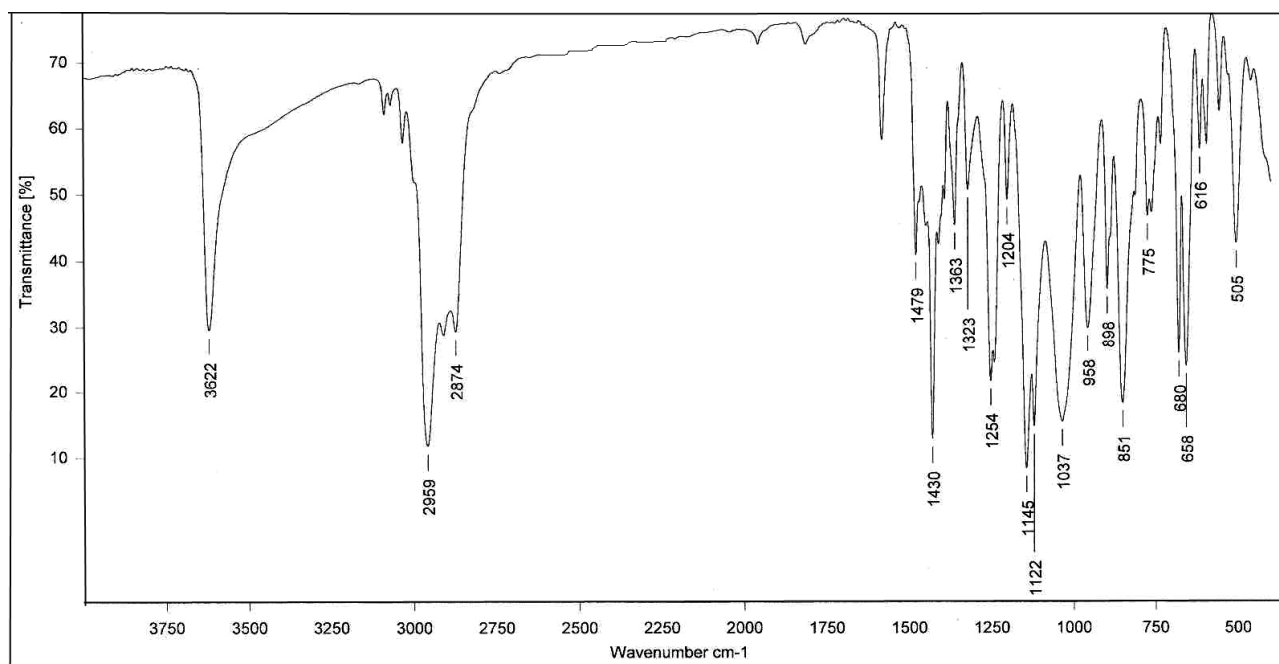


Рисунок 54. ИК спектр бис(триметилсилилового) эфира 1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **45** (жидкая плёнка)

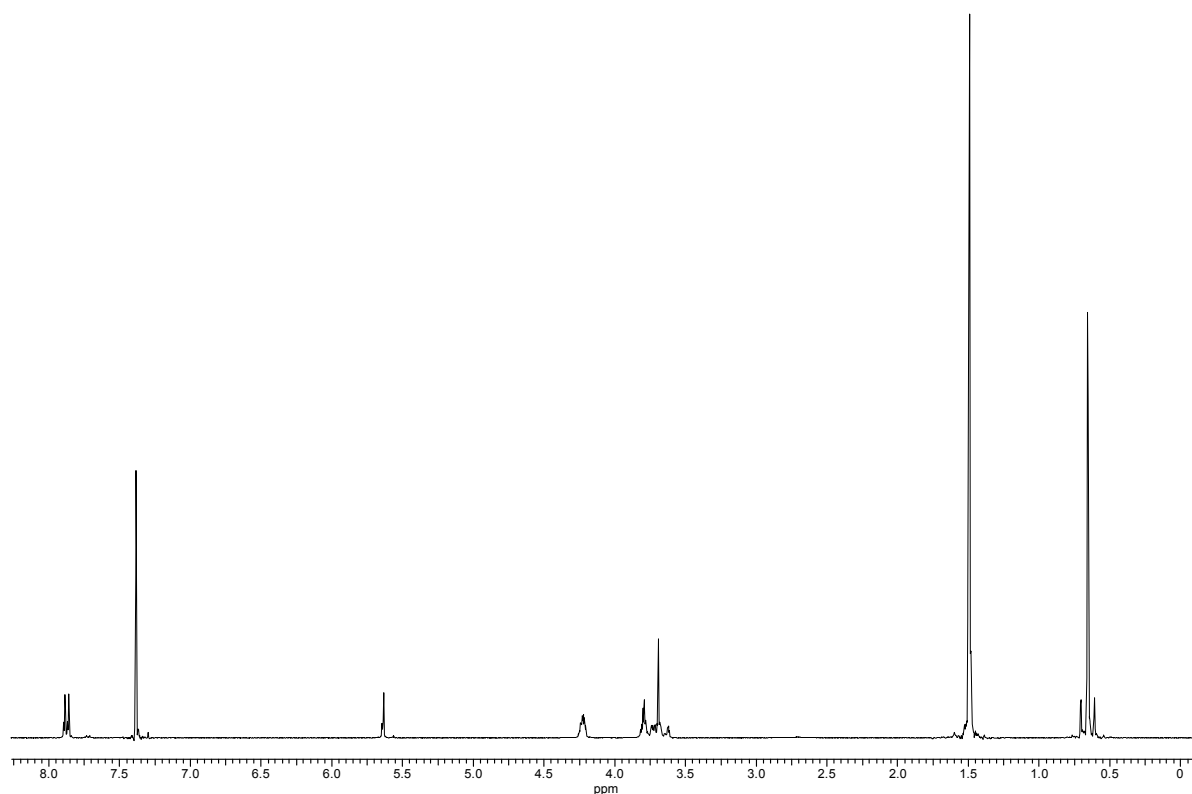


Рисунок 55. Спектр ЯМР ^1H бис(триметилсилилового) эфира 1,8-триэтиленоксибис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновой) кислоты **45** в CDCl_3